

Photothermische Laserstrukturierung schwach gebundener, ultradünner organischer Schichten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Mareike Mathieu

geboren am 4. April 1982 in Oberhausen

Fakultät für Chemie
Universität Duisburg-Essen

September 2011

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2006 bis September 2011 in der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Leitung von PD Dr. Nils Hartmann in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Eckart Hasselbrink angefertigt.

Tag der Disputation: 31. Oktober 2011

Gutachter:	PD Dr. Nils Hartmann
	Prof. Dr. Eckart Hasselbrink
Vorsitzende:	Prof. Dr. Elke Sumfleth

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Ultradünne organische Schichten	5
2.1.1 Funktionalisierte Alkylsiloxanmonoschichten	5
2.1.2 Organothioldmonoschichten auf Gold	8
2.1.3 Anbindung von Polymerschichten	11
2.1.4 Substrat-gestützte Phospholipidschichten	14
2.2 Etablierte Strukturierungsverfahren	19
2.2.1 Parallele Verfahren	20
2.2.2 Serielle Verfahren	22
2.3 Laserstrahlolithographie	24
2.3.1 Fokussierung von Laserstrahlen	25
2.3.2 Photothermisches Modell	26
2.3.3 Thermokinetische Analyse	29
3 Experimentelles	33
3.1 Aufbau der Apparatur zur Laserstrukturierung	33
3.2 Präparation der Substrate	36
3.2.1 Präparation von HDT-Monoschichten auf Au/Si	36
3.2.2 Nasschemisches Ätzen von Goldfilmen	36
3.2.3 Aufbau multifunktionaler Thiolmonoschichten	37
3.2.4 Präparation von ODS-Monoschichten auf SiO ₂ /Si	37
3.2.5 Funktionalisierung von ODS-Monoschichten	38
3.2.6 ATRP von NIPAM	39
3.2.7 Präparation von Phospholipidmultischichten auf SiO ₂ /Si	40
3.3 Charakterisierung	41
3.3.1 Rasterkraftmikroskopie	41
3.3.2 Sonstige Methoden	42

4 Ergebnisse und Diskussion	45
4.1 Photothermische Strukturierung schwach gebundener Mono- und Multischichten	45
4.1.1 Strukturierung von Thiolmonoschichten auf Au/Si	45
4.1.2 Strukturierung Substrat-gestützter Phospholipidmultischichten auf SiO ₂ /Si	57
4.2 Funktionalisierung strukturierter organischer Monoschichten	71
4.2.1 Anbindung von PNIPAM an strukturierte und funktionalisierte Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO ₂ /Si	71
4.2.2 Funktionalisierung strukturierter HDT-Monoschichten auf Au/Si ...	83
5 Zusammenfassung	93
6 Anhang	99
6.1 Abbildungen	99
6.2 Verwendete Abkürzungen	110
6.3 Verwendete Symbole	111
7 Literaturverzeichnis	115

1 Einleitung

Mesoskopische Systeme verbinden die molekulare mit der makroskopischen Welt. Die Erforschung ihrer faszinierenden Eigenschaften sowie ihrer Herstellung ist in den letzten Jahrzehnten immer stärker in den Blickpunkt von Naturwissenschaftlern gerückt. In Systemen mit Strukturen, deren Dimensionen oberhalb derer von Makromolekülen (wenige Nanometer), aber unterhalb derer von eukaryotischen Zellen (wenige Mikrometer) liegen, können zahlreiche interessante Phänomene beobachtet werden [1,2].

Nanosysteme mit Strukturen in der Größenordnung von 1 bis 100 nm werden vor allem von quantenmechanischen Effekten dominiert und verhalten sich oft anders als ihre makroskopischen Analoga. In Abhängigkeit von ihrer Größe weisen sie eine Vielzahl besonderer Eigenschaften wie z.B. das Einzelelektronentunneln, einen Metall-Isolator-Übergang oder auch veränderte optische Eigenschaften auf [3-5]. Diese Eigenschaften sind interessant für eine Vielzahl von möglichen Anwendungen und werden daher intensiv erforscht.

Methoden zur Erzeugung von mesoskopischen Strukturen und nanostrukturierten Materialien basieren oft entweder auf dem *top-down*- oder dem *bottom-up*-Verfahren. Beim *top-down*-Ansatz werden verschiedenste Lithographie-Methoden verwendet, um Material abzutragen und so Strukturen zu erzeugen. Beim *bottom-up*-Ansatz hingegen werden Wechselwirkungen zwischen Molekülen oder Nanobausteinen genutzt, um Nanostrukturen in zwei oder drei Dimensionen aufzubauen [6].

Seit einiger Zeit wird zur Herstellung von Nanostrukturen auch eine Kombination von *top-down*- und *bottom-up*-Methoden verwendet. Oft werden hierbei durch *top-down*-Verfahren gefertigte Template genutzt, um die Anordnung von Komponenten auf einem Substrat durch *bottom-up* zu steuern [7,8]. Besonders zum Einsatz kommen dabei selbstorganisierte Monoschichten (*Self Assembled Monolayers*, SAMs). Die Erzeugung dieser Monoschichten basiert darauf, dass amphiphile organische Moleküle auf einer Oberfläche spontan eine geordnete Struktur bilden [9]. Auf diese Weise lassen sich Oberflächen einfach funktionalisieren. Die bekanntesten und intensivst erforschten Beispiele für SAMs sind Alkanthiolmonoschichten auf Münzmetallen [8] und Alkylsiloxanmonoschichten auf oxidischen Substraten [10].

Mögliche Anwendungen für strukturierte SAMs finden sich bei der Entwicklung von (Bio-)Sensoren [8,11], in der Nano- und Optoelektronik [8,11-13], bei der kontrollierten Wirkstofffreisetzung oder in der Mikrofluidtechnologie [14,15]. Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich hierbei oft durch eine weitere Funktionalisierung der strukturierten Monoschichten, z.B. durch die lokale Anbindung von Proteinen oder Polymeren.

Eine andere nützliche Funktionalisierung von Oberflächen ergibt sich durch die Präparation Substrat-gestützter Phospholipidschichten. Diese Systeme können als Modell dienen, um die Oberflächenchemie von Zellen sowie biologische Prozesse wie Virusangriffe [16] und interzelluläre Kommunikation [17,18] zu untersuchen. Strukturierte Phospholipidschichten können z.B. zum Aufbau von Biosensoren [19,20] oder Datenträgern [21,22] genutzt werden.

Eine fortwährende Herausforderung (vor allem bei weichen oder fluiden Schichten wie den Phospholipidfilmen) liegt in der einfachen und kostengünstigen Herstellung kleiner Strukturen über große Flächen. Hierfür wird an zahlreichen Verfahren geforscht. Alle diese Verfahren besitzen charakteristische Eigenschaften und sind daher für manche Anwendungen besser und für andere schlechter geeignet. Generell unterscheidet man zwischen parallelen und seriellen Strukturierungsverfahren. Mit parallelen Strukturierungsverfahren wie z.B. der Photolithographie [10,23,24] oder dem Mikrokontaktdrucken (*Microcontact Printing*, μ CP) [25-27] ist es möglich, große Flächen in kurzer Zeit mit Hilfe einer Maske oder eines Masters zu strukturieren. Sie sind vor allem bei der Massenherstellung identischer Kopien sehr effizient. Schlechter geeignet sind sie für Anwendungen, bei denen sich das gewünschte Muster oft ändert, da die Herstellung der Masken und Master aufwendig und teuer ist. Zusätzlich wirken sich Fehler in der Herstellung direkt auf die zu erzeugenden Strukturen aus. Bei den seriellen Verfahren wie z.B. der Elektronenstrahlolithographie [28,29] oder der Rastersondenlithographie [30-32] erfolgt die Strukturierung indem das Muster direkt auf die Substratoberfläche „geschrieben“ wird. Sie sind flexibel und besitzen außerdem oft eine sehr hohe Auflösung. Hierfür ist allerdings auch ein hoher technischer Aufwand nötig. Weiterhin ist die Erzeugung von Strukturen normalerweise sehr langsam und auf kleine Flächen begrenzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Strukturierung die serielle Laserstrahlolithographie (*Laser Beam Lithography*, LBL) verwendet [33-35]. Zur Erzeugung einer Struktur wird hier das gewünschte Muster mit Hilfe eines fokussierten Laserstrahls

auf die Substratoberfläche geschrieben. Dieses Verfahren besitzt ein hohes Maß an Flexibilität und die Strukturierung kann unter ambienten Bedingungen erfolgen. Außerdem ist der experimentelle Aufbau einfach und kostengünstig zu realisieren. Im Vergleich mit anderen seriellen Verfahren ist die Schreibgeschwindigkeit sehr hoch und die Bearbeitung kann auf große Flächen ausgedehnt werden. Die hier verwendete Technik basiert auf einem nichtlinearen photothermischen Prozess, der die Präparation von Strukturen mit einer Größe unterhalb des verwendeten Laserspotdurchmessers ermöglicht. Diese Auflösung wird vor allem durch die thermische Stabilität der zu strukturierenden Schicht bestimmt. So konnten bei der Strukturierung von stark gebundenen Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si bereits Strukturen mit einer Breite unterhalb von 200 nm hergestellt werden. Hierfür wurde ein Ar^+ -Laser mit einer Wellenlänge von 514 nm und einem fokussierten Spotdurchmesser von etwa 2.5 μm verwendet [33-35].

In der vorliegenden Arbeit wird die photothermische Laserstrukturierung schwach gebundener organischer Schichten untersucht. Schwach gebunden bedeutet in diesem Zusammenhang deutlich schwächer angebunden als die bereits untersuchten Octadecylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si mit ihrem kovalenten Polysiloxannetzwerk und einer hohen Aktivierungsenergie für ihre Strukturierung von etwa 425 kJ/mol [35]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei schwach gebundene Systeme zur Strukturierung ausgewählt: Organothioldmonoschichten auf Au/Si und Phospholipidmultischichten auf SiO_2/Si . Thiolmonoschichten werden über eine kovalente Au-S Bindung an Goldsubstrate gebunden, deren Stärke ca. 167 kJ/mol beträgt. Bei diesem System wird untersucht, ob sich auch hier kleine Strukturen durch photothermische Laserstrukturierung erzeugen lassen. Weiterhin werden mit Hilfe einer thermokinetischen Analyse kinetische Parameter für die Strukturierung von Hexadecanthiolmonoschichten auf Au/Si ermittelt. Phospholipidmultischichten sind sehr weiche und fluide Filme die noch schwächer an ihr Trägersubstrat gebunden sind als Thiolmonoschichten. Hier wird untersucht, inwiefern die Laserstrukturierung eines solchen Systems möglich ist und wie stabil die erzeugten Strukturen sind.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit den Anwendungsmöglichkeiten strukturierter Monoschichten. Hierfür wird die Funktionalisierung strukturierter Thiolmonoschichten auf Au/Si untersucht. Weiterhin wird die Anbindung eines thermoresponsiven Polymers durch SIP (*Surface-Initiated Polymerization*) an strukturierte und funktionalisierte Monoschichten erforscht. Dies wird zunächst anhand des bekann-

ten Systems von Octadecylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si untersucht und das morphologische Skalierungsverhalten kleiner Polymerstrukturen analysiert. Schließlich wird die Anbindung des Polymers auf das System der Thiolmonoschichten auf Au/Si übertragen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Strukturierung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme erläutert. Zuerst werden funktionalisierte Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si vorgestellt die als chemische Template z.B. zur Anbindung von Polymeren genutzt werden können. Danach werden die Präparation und Eigenschaften von Organothioldmonoschichten auf Goldsubstraten beschrieben. Anschließend wird näher darauf eingegangen, wie die Anbindung von Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM) auf entsprechend funktionalisierten Templaten durchgeführt werden kann. Hierauf folgt eine Erläuterung zur Herstellung und Verwendung unterschiedlicher Substrat-gestützter Phospholipidschichten. Im Anschluss werden verschiedene parallele und serielle Verfahren zur Strukturierung von Oberflächen verglichen, bevor genauer auf die in dieser Arbeit verwendete Laserstrahlithographie eingegangen wird. Das Kapitel schließt mit einer Beschreibung des der Strukturierung zugrunde liegenden photothermischen Prozesses und der darauf basierenden thermokinetischen Analyse zur Ermittlung kinetischer Parameter.

2.1 Ultradünne organische Schichten

Die Anbindung von Polymeren wie Poly(N-isopropylacrylamid) an feste Substrate erfordert zunächst die Herstellung geeigneter chemischer Template. Verschiedene Ansätze mit unterschiedlichen Substraten, selbstorganisierenden Monoschichten und deren Funktionalisierung wurden hierfür bereits untersucht [36,37,38]. Häufig verwendete Systeme sind funktionalisierte Alkanthiolmonoschichten auf Goldsubstraten und funktionalisierte Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si .

2.1.1 Funktionalisierte Alkylsiloxanmonoschichten

Die Bildung von Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si erfolgt nach dem Prinzip der Selbstorganisation: amphiphile organische Moleküle bilden auf einer Oberfläche spontan eine geordnete Struktur. Eine so ausgebildete geordnete monomolekulare Schicht wird als *Self Assembled Monolayer* (SAM) bezeichnet [9]. Die Herstellung funktionalisierter Alkylsiloxanmonoschichten kann auf unterschiedlichen

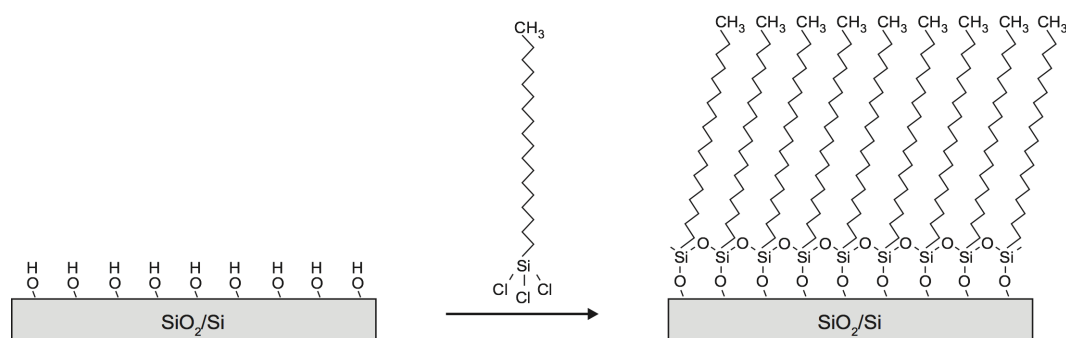


Abbildung 2.1: Bildung einer ODS-Monoschicht auf einem hydroxylierten SiO_2/Si -Substrat.

Wegen erfolgen, entweder durch die direkte Bildung einer Monoschicht aus terminal-funktionalisierten Alkylsilanen oder durch die nachträgliche Funktionalisierung einer unfunktionalisierten Alkylsiloxanmonoschicht. Wird eine Monoschicht aus funktionalisierten Alkylsilanen gebildet, kann es durch Wechselwirkungen zwischen den terminalen funktionellen Gruppen und dem Substrat zur Ausbildung einer ungeordneten Monoschicht kommen, in der sich nicht alle funktionellen Gruppen an der Oberfläche befinden [39]. Die Bildung einer Monoschicht aus unfunktionalisierten Alkylsilanen erfolgt dagegen vergleichsweise geordnet. Daher wurden in dieser Arbeit zur Untersuchung der Anbindung von PNIPAM zunächst Octadecylsiloxanmonoschichten (ODS-Monoschichten) auf SiO_2/Si präpariert und anschließend terminal mit Aminogruppen funktionalisiert.

Die Präparation von ODS-Monoschichten erfolgt durch Eintauchen eines hydroxylierten SiO_2/Si -Substrats in eine Lösung aus Octadecyltrichlorsilan (OTS) in ein organisches Lösungsmittel (siehe Abbildung 2.1). Die Schichtbildung wird hierbei von zahlreichen Faktoren wie der OTS-Konzentration, der Temperatur, dem Wassergehalt des Lösungsmittels und dem Alter der Beschichtungslösung stark beeinflusst [40-43]. Der genaue Reaktionsmechanismus der Bildung der ODS-Monoschicht konnte trotz weitreichender Studien noch nicht vollständig geklärt werden. Es wird allgemein davon ausgegangen, dass die OTS-Moleküle zunächst zu den korrespondierenden Silanolen hydrolisiert werden. Dies kann durch Restwasser im Lösungsmittel der OTS-Lösung oder durch eine physisorbierte Wasserschicht auf der hydrophilen SiO_2/Si -Oberfläche erfolgen [44]. Darauf folgt eine Adsorption der Silanolmoleküle auf der Substratoberfläche, wobei diese über ihre Hydroxylgruppen Wasserstoffbrückenbindungen zur Siliciumoxidoberfläche ausbilden [43]. Schließlich

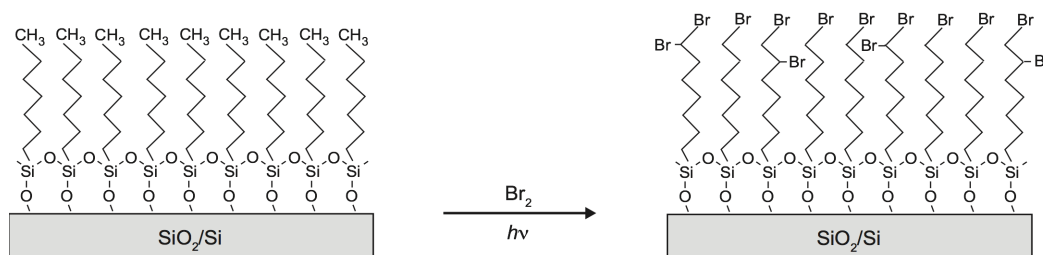


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der radikalischen Bromierung einer Alkylsiloxanmonoschicht.

bilden die Silanolmoleküle in einer Kondensationsreaktion untereinander und mit der Substratoberfläche feste chemische Bindungen [45]. So entsteht ein quasi zweidimensionales, kovalent gebundenes Polysiloxannetzwerk, das eine hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität aufweist [46,47]. Aufgrund dieser Stabilität widerstehen Alkylsiloxanmonoschichten einer Vielzahl organischer Reagenzien und es können unterschiedliche Reaktionen verwendet werden um funktionelle Gruppen einzuführen. Die Reaktionen finden hierbei aus sterischen Gründen vorwiegend an den äußeren Methyl- und Methylengruppen der Alkylsiloxanmonoschicht statt [48].

Da Bromide gute Abgangsgruppen in Substitutionsreaktionen sind, stellen bromterminierte Monoschichten einen nützlichen Ausgangspunkt für weitere chemische Reaktionen dar [10]. Brom lässt sich über eine radikalische Substitution in eine Alkylkette einführen (siehe Abbildung 2.2) [49]. Hierfür wird das beschichtete Substrat in eine Bromlösung getaucht. Durch Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Bereich wird in der Startreaktion eine homolytische Spaltung der Brommoleküle initiiert. Die entstandenen Bromradikale reagieren im ersten Kettenfortpflanzungsschritt mit einer Methyl- oder Methylengruppe der Alkylsiloxanmonoschicht und bilden ein Alkylradikal und Bromwasserstoff. Das Alkylradikal reagiert im zweiten Schritt der Kettenfortpflanzung mit einem weiteren Brommolekül zum Alkylbromid und einem neuen Bromradikal. Beim Kettenabbruch reagiert ein Alkylradikal mit einem Bromradikal zum Alkylbromid. Baker und Watling ermittelten mit Hilfe von Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) einen durchschnittlichen Funktionalisierungsgrad von 2.5 Bromatomen pro Alkylkette nach der Bromierung von Hexadecylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si [48]. Nach der Bromierung von Octadecylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si konnte von

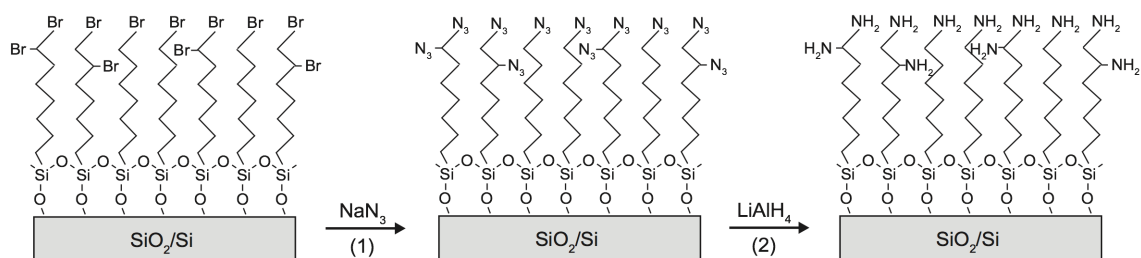


Abbildung 2.3: Azidierung einer bromierten Alkylsiloxanmonoschicht (1) und anschließende Aminierung (2).

Dahlhaus et al. ein ähnlicher Funktionalisierungsgrad von 1-2 Bromatomen pro Alkylkette bestimmt werden [50].

In einer nachfolgenden Substitutionsreaktion ist es möglich die Bromidgruppen gegen Nucleophile wie z.B. Azid-Ionen (N_3^-) auszutauschen [51]. Diese Reaktion wird mit Natriumazid in Dimethylformamid bei Raumtemperatur durchgeführt (siehe Schritt (1) in Abbildung 2.3). Die Azidgruppen können dann in einer weiteren Reaktion zu den entsprechenden Aminen (R-NH_2) reduziert werden. Dies geschieht mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) als Reduktionsmittel (siehe Schritt (2) in Abbildung 2.3) [50]. Aminofunktionalisierte Monoschichten können z.B. zur Anbindung von Proteinen oder Polymeren genutzt werden.

2.1.2 Organothioldmonoschichten auf Gold

Zu einer weiteren intensiv erforschten Klasse von SAMs auf festen Substraten gehören Alkanthiolmonoschichten auf Goldsubstraten. Sie sind einfach herzustellen, stabil, dicht gepackt und mit vielen unterschiedlichen funktionalen Endgruppen erhältlich. Häufig verwendete funktionale Alkanthiole zeigt Abbildung 2.4 [52].

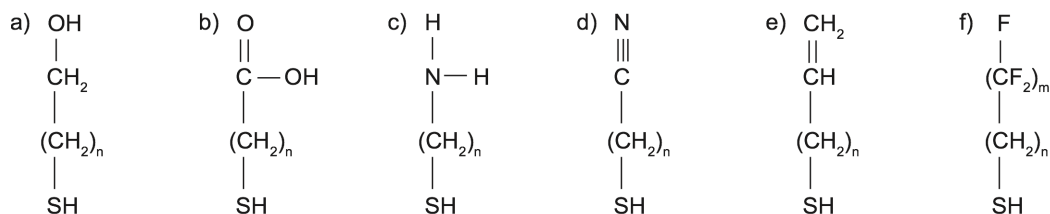


Abbildung 2.4: Beispiele für häufig verwendete Alkanthiole mit unterschiedlichen funktionalen Endgruppen zur Herstellung von Thiolmonoschichten auf Gold: a) Mercaptoalkohol, b) Mercaptocarbonsäure, c) Mercaptoamin, d) Mercaptocyanid, e) Alkenthiole und f) Perfluoralkanthiole.

Eine mögliche Anwendung von langkettigen Alkanthiolen als SAMs ist ihre Schutzwirkung gegen Korrosion. Sie können ähnlich wie auf Gold auch auf Platin, Silber und Kupfer dichte Monoschichten bilden [53]. Diese Thiolschichten sind in der Lage, den Elektronentransfer zur Metalloberfläche zu verhindern und den Transport von Wasser, Sauerstoff und aggressiven Ionen zu erschweren [54-56]. Durch den Einsatz von Alkanthiolen mit unterschiedlichen funktionalen Endgruppen können außerdem Substrate mit unterschiedlichem Benetzungsverhalten erzeugt werden [57]. Terminale CH_3 -Gruppen erzeugen z.B. eine hydrophobe, terminale OH-Gruppen hingegen eine hydrophile Oberfläche. Auch für biotechnologische Anwendungen lassen sich diese SAMs nutzen, z.B. als Modell für biokompatible Oberflächen und zur Immobilisierung von Biomolekülen bei der Herstellung von Biosensoren [8,11]. Weiterhin spielen sie eine große Rolle in der Nanotechnologie als Template zur Herstellung von nano- und optoelektronischen Geräten [8,12,13].

Hochgeordnete Monoschichten können durch mehrstündiges Eintauchen eines sauberen Goldsubstrats in eine stark verdünnte Alkanthiollösung hergestellt werden (siehe Abbildung 2.5). Hierbei bildet sich eine kovalente Au-S Bindung aus, deren Stärke ca. 167 kJ/mol beträgt. Damit sind Alkanthiolmonoschichten auf Gold wesentlich schwächer angebunden als Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si , die über starke Si-O Bindungen (Bindungsenergie ca. 466 kJ/mol) ein dreidimensionales Netzwerk bilden [58].

Die Adsorption der Thiolmoleküle erfolgt in einem mehrstufigen Prozess, bei dem zuerst schnell eine Monolage mit einer geringen Dichte an Thiolmolekülen ausgebildet wird, die sich dann im zweiten Schritt sehr viel langsamer zu einer dicht-gepackten Monolage mit einer rechteckigen Einheitszelle entwickelt. Diese

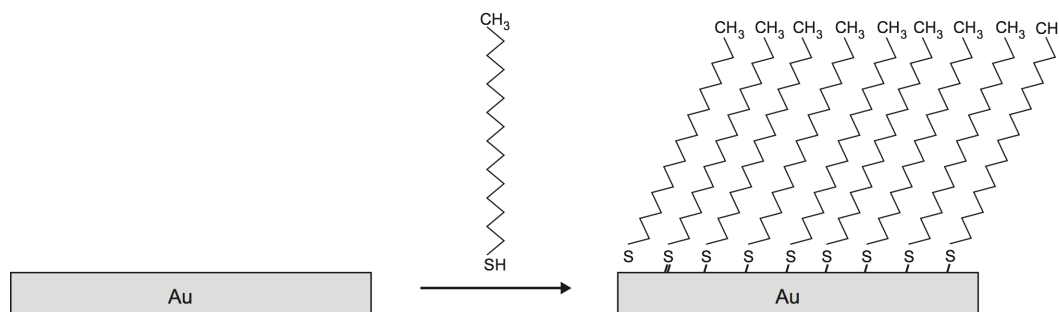
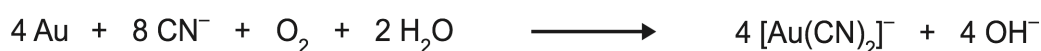


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Bildung einer Alkanthiolmonoschicht auf einem Goldsubstrat.

rechteckige Einheitszelle lässt sich als $c(4\times 2)$ -Überstruktur einer $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ hexagonalen Anordnung auf Au(111) beschreiben. Es wird angenommen, dass die Moleküle in der ersten Phase, die auch „striped phase“ genannt wird, eine flachliegende Konfiguration einnehmen, während sie in der zweiten, dichteren $c(4\times 2)$ -Phase mit einem Neigungswinkel von ca. 34° aufrecht stehen [59,60].

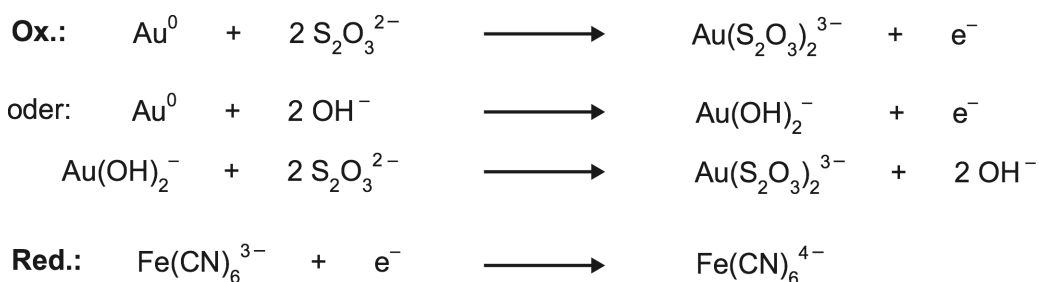
Die thermische Desorption von Alkanthiolen ist mit Hilfe der Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) untersucht worden. Nach Kondoh et al. verläuft die thermische Desorption von Hexanthiol in zwei Schritten. Im ersten Schritt desorbieren die Thiole bei 450 K bimolekular als Disulfide aus der $c(4\times 2)$ -Phase mit einer Aktivierungsenergie von ca. 126 kJ/mol. Bei einer Bedeckung von weniger als 0.4 Monolagen desorbieren die Thiole dann in einem zweiten Schritt bei 510 K unimolekular als Thiolradikale aus der flachliegenden Konformation, der „striped phase“. Für diesen Prozess wird eine Aktivierungsenergie von 167 kJ/mol benötigt, die der Stärke der Au-S Bindung entspricht [60].

Alkanthiolmonoschichten können u.a. als Resists eingesetzt werden [27,61,62]. Bei einem teilweise beschichteten Goldsubstrat lassen sich so nicht beschichtete Flächen ätzen, während das Goldsubstrat unter den beschichteten Flächen geschützt ist. Eine hierfür oft verwendete Ätzlösung besteht aus einer mit molekularem Sauerstoff gesättigten basischen Cyanidlösung. Diese ist in der Lage schnell freie Goldflächen isotrop zu ätzen (ca. 50 nm in 15 min). In dieser Zeit wird die Thiol-schicht nicht angegriffen. Der Ätzzvorgang, bei dem der molekulare Sauerstoff das Gold oxidiert und selber zu OH^- reduziert wird, wird durch die Reaktionsgleichung



beschrieben. Das oxidierte Gold wird daraufhin von den Cyanidionen komplexiert [63]. Ein großer Nachteil der CN^-/O_2 -Ätzlösung ist, dass das in ihr enthaltene Kaliumcyanid sehr giftig ist und damit der Umgang mit der Ätzlösung und ihre Entsorgung problematisch sind. Xia et al. entwickelten aus diesen Gründen eine andere Ätzlösung, die Ferricyanid statt Sauerstoff als Oxidant und Thiosulfat statt Cyanid zur Komplexierung der Goldionen nutzt. Diese Ätzlösung ist deutlich weniger giftig und der Ätzzvorgang erzeugt weniger Defekte in der mit Thiolen beschichteten Goldfläche, sowie schärfere Kanten bei den hergestellten Goldstrukturen [64].

Die von Xia et al. entwickelte basische Ätzlösung enthält außer Kaliumferricyanid und Kaliumthiosulfat zusätzlich noch Kaliumferrocyanid. In den Teilschritten der Redoxreaktion wird das Gold oxidiert und das Ferricyanid zum Ferrocyanid reduziert.



Die Funktion des Thiosulfates ist nicht ganz geklärt, wahrscheinlich agiert es als Ligand zur Komplexierung des Goldes oder es senkt dessen Redoxpotential. Über die Konzentration der Thiosulfationen kann die Reaktionsgeschwindigkeit des Ätzworgangs gesteuert werden. Der Zusatz von Kaliumferrocyanid sorgt für eine stark verminderte Anzahl von Defekten während des Ätzens in den beschichteten Bereichen des Goldsubstrats [64]. Die Ursache hierfür ist ungeklärt.

2.1.3 Anbindung von Polymerschichten

Stimuliresponsive Polymere („smart polymers“) sind eine sehr interessante Klasse von Makromolekülen und z.B. für die Entwicklung von Sensoren, für die kontrollierte Wirkstofffreisetzung oder für die Mikrofluid- und Membrantechnologie von Bedeutung [14,15,65,66]. Bei einer Variation ihrer Umgebung zeigen sie physikalische Änderungen. Von besonderem Interesse sind hierbei thermoresponsive Polymere, da Temperaturveränderungen in wässrigen oder organischen Medien einfach hervorgerufen werden können. Seit Heskins et al. erstmals die Existenz einer definierten und reversiblen Schalttemperatur (*Lower Critical Solution Temperature*, LCST) für PNIPAM nachweisen konnten, sind PNIPAM und dessen Derivate Gegenstand intensiver Studien [67]. Die LCST von PNIPAM liegt bei 32°C in Wasser, also fast bei physiologischen Bedingungen. Unter 32°C liegen die Polymerketten hydratisiert vor und bilden ausgedehnte, gequollene Strukturen. Wird die Temperatur auf über 32°C erhöht, brechen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen des PNIPAM-Gerüsts und den Wassermolekülen auf und die Polymerketten kollabieren

(siehe Abbildung 2.6). Die LCST lässt sich der Region im Phasendiagramm zuordnen, in der der Entropiegewinn des Gesamtsystems den Beitrag der Enthalpie der Wasserstoffbrückenbindungen zu den Polymerketten übersteigt [15]. Die Löslichkeit von PNIPAM in Wasser nimmt also mit steigender Temperatur ab (es wird hydrophober). Diese Eigenschaft lässt sich zum Schalten von Wirkstoffdepots, Mikrofluidventilen und Membranporen nutzen [65,68-72]. Die Öffnungs- und Schließzeiten hängen von der Größe des verwendeten Systems ab, vor allem von der Dicke und lateralen Ausdehnung des Polymerfilms. Die Reaktionszeit eines Systems im Mikro- bis Millimeterbereich liegt bei Sekunden bis Minuten. Für Systeme im Nanometerbereich werden sehr viel kürzere Reaktionszeiten erwartet [69,70,73]. Daher ist die Herstellung von Substraten mit lokal begrenzten PNIPAM-Bürsten von großem Interesse.

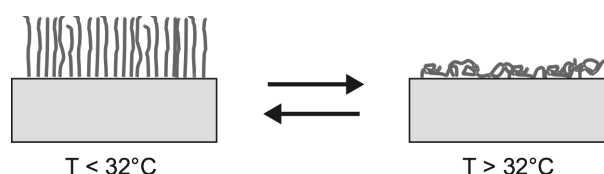
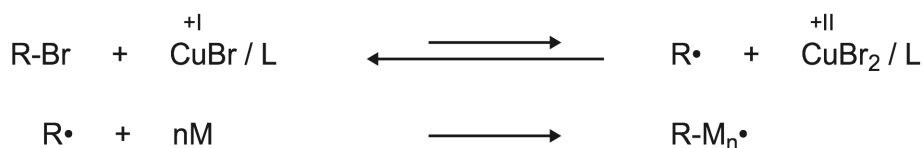


Abbildung 2.6: Konformation des thermoresponsiven Polymers PNIPAM unter- und oberhalb der Schalttemperatur (LCST).

Ein weit verbreiteter Ansatz zur Herstellung dieser Substrate nutzt mikro- und nanostrukturierte chemische Template, die lokal Initiator-moleküle zur oberflächeninitiierten Polymerisation (*Surface-Initiated Polymerization*, SIP) aufweisen. Als robuste und definierte Polymerisations-Technik hat sich hierbei die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (*Atom Transfer Radical Polymerisation*, ATRP) durchgesetzt. Die ATRP kann zur kontrollierten Synthese von Makromolekülen aus einer Vielzahl von Monomeren unter einfachen Reaktionsbedingungen eingesetzt werden. Zu den besonderen Eigenschaften der ATRP zählen die Möglichkeit bei niedrigen Temperaturen und in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln zu arbeiten sowie eine hohe Kontrolle über die Länge und Dichte der Polymerketten und ihre geringe Polydispersität [37,74]. Erreicht wird dies durch eine sehr niedrige Konzentration an Radikalen während der Polymerisation. So können Kettenabbruchreaktionen unterdrückt und ein gleichmäßiges Kettenwachstum realisiert werden.

Der ATRP-Mechanismus basiert auf einem aktivierten Alkylhalogenid als Initiator sowie einem Kupfer(I)/Kupfer(II)-System als Katalysator.



Die Metallionen werden mit Hilfe eines Liganden komplexiert, um in wässrigen oder organischen Medien löslich zu sein. Zur Komplexierung von Kupfer enthalten die Liganden meistens Stickstoff. Die Reaktion des Kupfer(I)-Komplexes mit dem Alkylhalogenid führt zur homolytischen Spaltung der C-Br Bindung. Das so entstandene Radikal lagert ein Monomermolekül an und reagiert mit der zuvor entstandenen Kupfer(II)-Spezies zurück zum Alkylhalogenid. Dieses ist wiederum der Ausgangspunkt für die Anbindung eines weiteren Monomers. Zum kontrollierten Abbruch der Polymerisation wird ein Überschuss an Kupfer(II)-Salz hinzugegeben, um das Gleichgewicht in Richtung des inaktiven Alkylhalogenids zu verschieben.

Exemplarisch wird im Folgenden die Polymerisation von PNIPAM auf aminofunktionalisierten Alkylsiloxanmonoschichten durch ATRP erläutert. Hierzu erfolgt zunächst die Anbindung des Initiators α -Bromisobuttersäurebromid an die Aminogruppen. Dies geschieht bei Raumtemperatur in einer Additions-Eliminierungsreaktion, bei der die Bromid-Abgangsgruppe des Alkanoylhalogenids durch den nucleophilen Stickstoff der Aminogruppe ersetzt wird (siehe Abbildung 2.7). Hierbei werden 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als nucleophiler Katalysator und

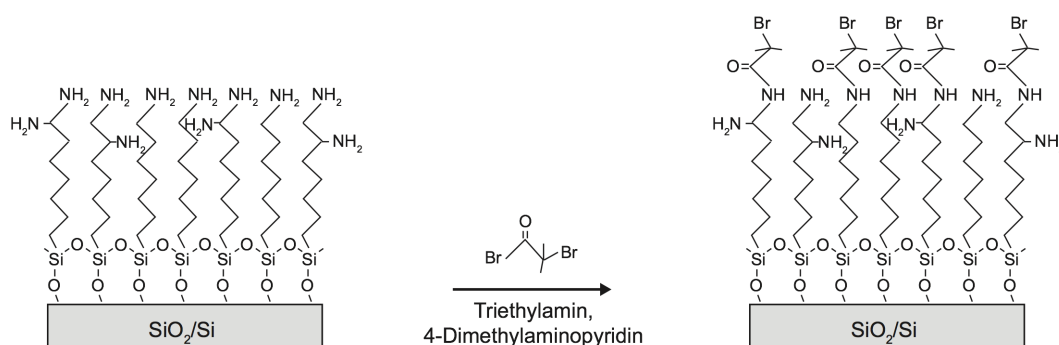


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Anbindung von α -Bromisobuttersäurebromid an eine aminierte Alkylsiloxanmonoschicht.

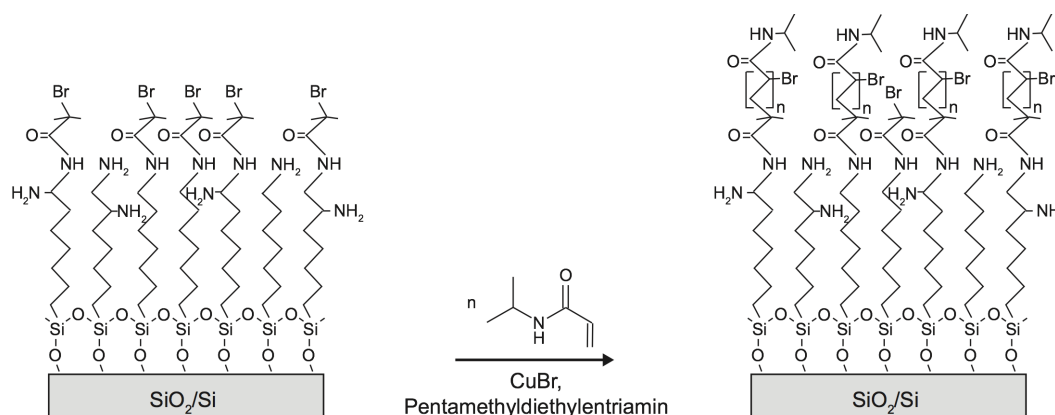


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Polymerisation von NIPAM zur Herstellung von PNIPAM-Schichten auf funktionalisierten Alkylsiloxanmonoschichten.

Triethylamin als Hilfsbase zur Neutralisation des in der Reaktion entstehenden Bromwasserstoffs eingesetzt.

Auf die funktionalisierte Alkylsiloxanmonoschicht kann nun PNIPAM gefropft werden. Hierfür wird das beschichtete und funktionalisierte SiO_2/Si -Substrat bei Raumtemperatur mit dem Monomer N-Isopropylacrylamid (NIPAM) unter Schutzgas umgesetzt (siehe Abbildung 2.8). Als Katalysator wirkt Kupfer(I)-bromid, das von N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) komplexiert wird. In Abhängigkeit von der Konzentration des Monomers und der Dauer der Polymerisation können verschiedene PNIPAM-Schichtdicken eingestellt werden. Zum Beenden der Reaktion wird das Substrat in eine Quencherlösung mit Kupfer(II)-bromid gegeben.

2.1.4 Substrat-gestützte Phospholipidschichten

Lipiddoppelschichten gehören zu den elegantesten und wichtigsten selbstorganisierten Strukturen, die in der Natur vorkommen. Abbildung 2.9 zeigt die schematische Darstellung einer Zellmembran. Substrat-gestützte Phospholipiddoppelschichten können als Modellsystem dienen, um die Oberflächenchemie von Zellen zu untersuchen. Sie sind einer Reihe von oberflächenspezifischen Analysemethoden zugänglich und ermöglichen so die Untersuchung von biologischen Prozessen wie Ligand-Rezeptor-Wechselwirkungen [76,77], Virusangriffen [16] und interzellularer Kommunikation [17,18]. Tamm und McConnell brachten 1985 erstmals Lipidmembranen direkt auf feste Substrate auf [78] und Groves et al. waren 1997 erstmals in

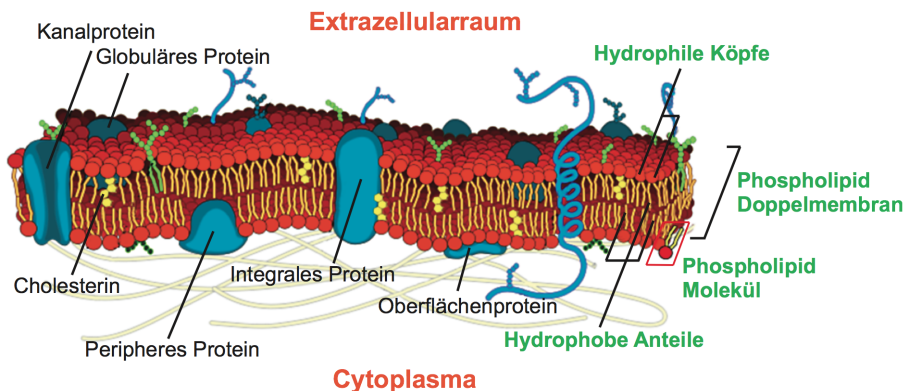


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer Zellmembran nach [75].

der Lage lokal getrennte Phospholipiddoppelschichtdomänen auf festen Substraten zu realisieren [79]. Solche Matrizen von Phospholipidschichten können z.B. zum Aufbau von Biosensoren [19,20] oder Datenträgern [21,22] genutzt werden.

Aufgrund ihrer amphiphilen Natur sind Phospholipide nicht nur in der Lage, sich selbst zu organisieren, sondern können auch Proteine oder Nanopartikel an ihre Oberfläche binden oder in die Membran einbetten [21,22]. Abbildung 2.10 stellt den Aufbau eines typischen Phospholipidmoleküls dar. Es besteht aus einer polaren Kopfgruppe und zwei unpolaren Kohlenwasserstoffketten. In Wasser bilden Phospholipidmoleküle eine Doppelschicht bei der die hydrophoben Schwänze nach innen und die hydrophilen Köpfe nach außen zeigen.

Je nach Anwendungsbedarf können unterschiedliche Arten Substrat-gestützter Lipidschichten hergestellt werden. Eine Möglichkeit, eine Phospholipidmonolage an ein Substrat zu binden, besteht in der Funktionalisierung des Trägersubstrats (z.B. Gold) mit einer hydrophoben SAM (typischerweise aus Alkanthiolen). Anschließend

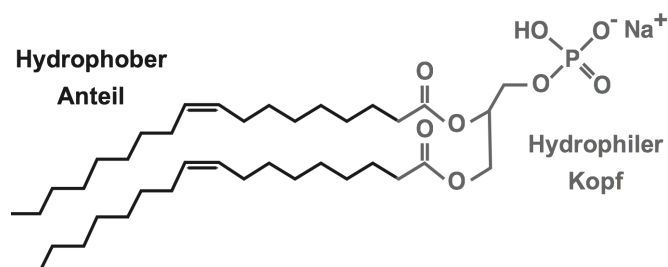


Abbildung 2.10: Aufbau eines Phospholipidmoleküls.

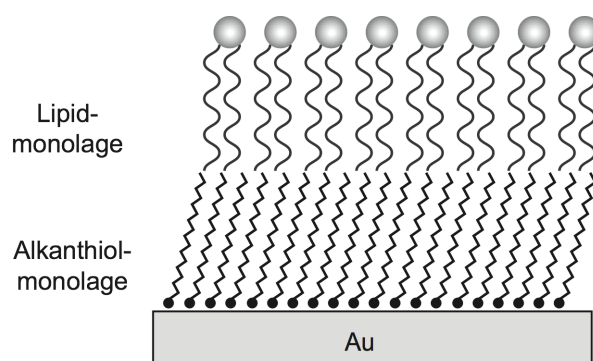


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer Hybriddoppelschicht bestehend aus einer Phospholipidmonolage aufgebracht auf einer Alkanthiolmonoschicht auf einem Goldsubstrat [20].

kann die Phospholipidmonolage z.B. durch Vesikelfusion aufgebracht werden [80,81]. Hierbei wird ausgenutzt, dass sich Lipidvesikel in einer wässrigen Pufferlösung spontan an einer hydrophoben Oberfläche anlagern (siehe auch Abbildung 2.13). Auf diese Weise kann eine sogenannte Hybriddoppelschicht gebildet werden (siehe Abbildung 2.11). Substrate dieser Art sind sehr robust und eignen sich besonders gut für Sensorapplikationen, da bei ihnen die Lipidschicht direkt an eine Metalloberfläche gekoppelt ist und so eine einfache Detektion des Analyts z.B. durch die direkte Messung von elektrischen Signalen möglich ist [82]. Ein Nachteil der starren und dicht gepackten SAMs ist allerdings die resultierende niedrige Fluidität der Phospholipidschicht.

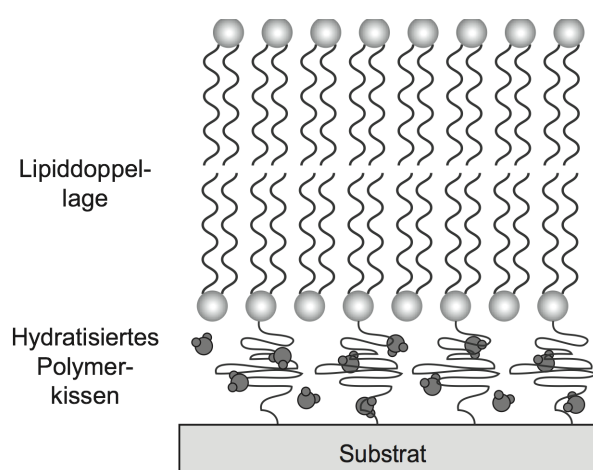


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung einer Polymer-gestützten Lipiddoppelschicht auf einem festen Substrat [20].

Zur Einbindung von großen Proteinen wurden daher Polymer-gestützte Lipiddoppelschichten entwickelt, die am erfolgreichsten die komplexe Natur der zweidimensionalen fluiden Zellmembran nachahmen (siehe Abbildung 2.12) [83]. Durch die Einführung einer dünnen Polymerschicht zwischen dem Trägersubstrat und der Lipiddoppelschicht wird die Membran von der Substratoberfläche entkoppelt. Die Polymerschicht wird meistens kovalent an das Trägersubstrat gebunden und sollte weich, hydrophil und nicht stark geladen sein [84].

Beliebt sind hierbei vor allem zwei Klassen von Polymeren, Polyelektrolyte [85,86] und Lipopolymere [87-89]. Polyelektrolytschichten können mittels *layer-by-layer deposition* direkt aus einer Lösung von einer Vielzahl von Substraten adsorbiert werden. Sie werden durch elektrostatische Wechselwirkungen an das Trägersubstrat gebunden. Lipopolymere hingegen werden kovalent an das Trägersubstrat gebunden. Sie bilden eine weiche und hydrophile Polymerschicht mit Lipid-ähnlichen Molekülen an ihrer Oberfläche. Die Anbindung der Phospholipiddoppelschicht erfolgt anschließend entweder durch Vesikelfusion oder die kombinierte Langmuir-Blodgett/Langmuir-Schaefer Technik (siehe auch Abbildung 2.13). Hierbei wird zuerst eine Lipidmonolage mit Hilfe der Langmuir-Blodgett Technik auf ein Trägersubstrat (oder in diesem Fall auf ein Trägersubstrat mit Polymerschicht)

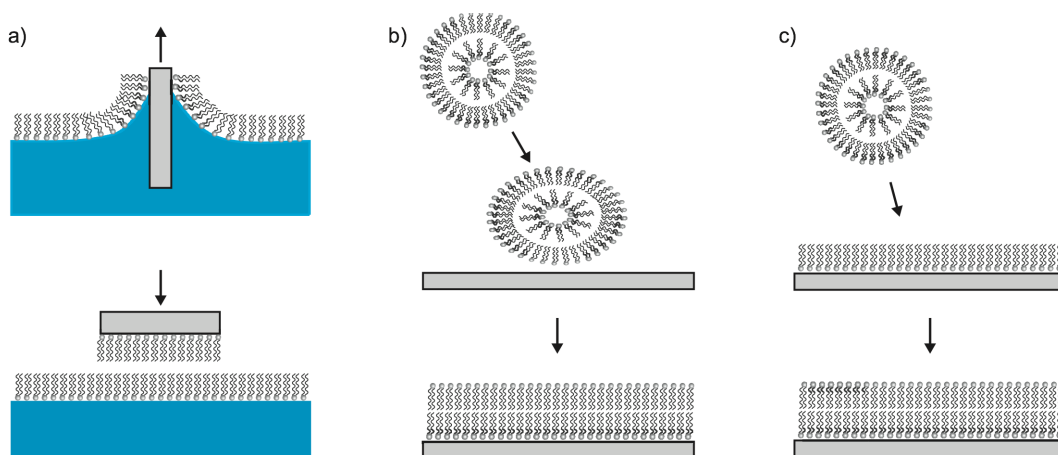


Abbildung 2.13: Techniken zur Herstellung Substrat-gestützter Lipidschichten.

a) Die Langmuir-Blodgett Technik wird ausgeführt, indem ein hydrophiles Substrat vertikal durch eine Lipidmonolage gezogen wird. Anschließend wird es bei der Langmuir-Schaefer Technik horizontal durch eine weitere Lipidmonolage geführt. b) Lipidvesikel lagern sich in Lösung spontan an einer Oberfläche an, brechen auf und bilden eine Membran. c) Auch eine Kombination der Langmuir-Blodgett Technik mit anschließender Vesikelfusion ist möglich [20].

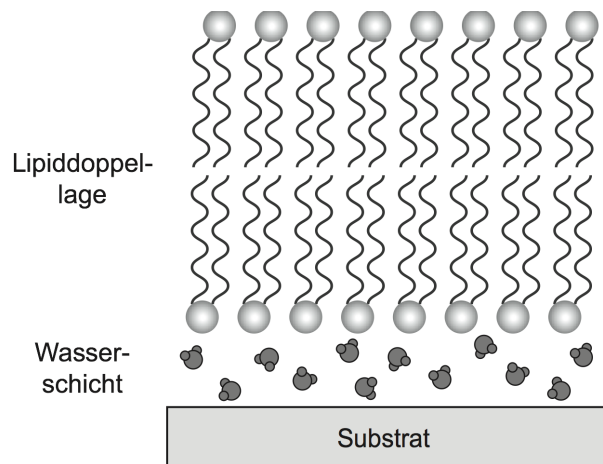


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung einer Substrat-gestützten Phospholipiddoppelschicht, die durch eine 10-20 Å dünne Wasserschicht von der Substratoberfläche getrennt ist [20].

transferiert und dann eine zweite Monolage mit Hilfe der Langmuir-Schaefer Technik durch horizontales Eintauchen des Substrats angebunden [89,90].

Bei dem einfachsten Substrat-gestützten System ist schließlich eine Lipiddoppelschicht durch eine 10-20 Å dünne Wasserschicht von dem Trägersubstrat getrennt (siehe Abbildung 2.14) [78]. Auch so kann eine gewisse Fluidität der Lipidschicht gewahrt werden. Als Substrate können Materialien verwendet werden, die hydrophil und glatt sind, z.B. Quarz, Glas, Glimmer oder oxidiertes Silicium [78,91]. Zur Anbindung der Phospholipiddoppelschicht gibt es auch hier drei generelle Methoden: die Langmuir-Blodgett/Langmuir-Schaefer Technik (siehe Abbildung 2.13a) [78], die Adsorption und Fusion von kleinen unilamellaren Vesikeln aus einer wässrigen Lösung an die Substratoberfläche (siehe Abbildung 2.13b) [92] und eine Kombination dieser Prozesse, bei der zuerst eine Lipidmonolage via Langmuir-Blodgett Technik angebunden wird, gefolgt von einer Vesikelfusion zur Anbindung der zweiten Monolage (siehe Abbildung 2.13c) [80]. Die Phospholipidschicht wird durch eine Kombination von van-der-Waals, elektrostatischen und sterischen Kräften an das oxidische Trägersubstrat gebunden [93].

Multischichten bestehend aus mehreren Phospholipiddoppellagen können z.B. durch das Ausbreiten einer organischen Lipidlösung auf einem geeigneten festen Substrat hergestellt werden [94]. Auf diese Weise hergestellte multilamellare Anordnungen können für einige Anwendungen vorteilhaft sein. Sind funktionale Proteine

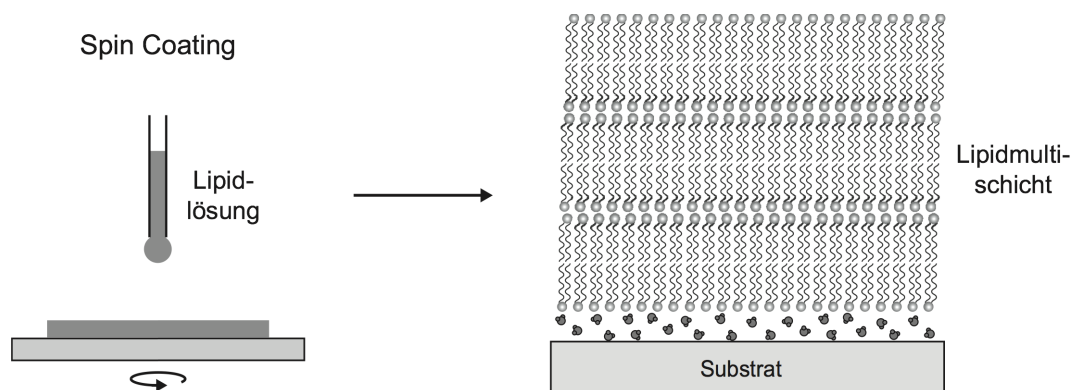


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung des *Spin Coating* Prozesses und einer Substrat-gestützten Phospholipidmultischicht.

in die Membran eingebettet, so wird erwartet, dass das Signal bei Sensoren und die Ausbeute bei der Katalyse oder Wirkstofffreisetzung in den meisten Fällen linear mit der Anzahl der Doppellagen skaliert. Durch das Ausbreiten einer organischen Lipidlösung auf einem festen Substrat können in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung einige hundert bis tausend Doppellagen präpariert werden. Es ist allerdings so nicht möglich, nur einige wenige Doppellagen zu präparieren oder ihre Anzahl zu kontrollieren. Mennicke und Salditt fanden heraus, dass dies durch *Spin Coating* mit einer organischen Lipidlösung erreicht werden kann [95]. Hierbei wird die Lipidlösung auf ein schnell rotierendes hydrophiles oder hydrophobes Substrat pipettiert. Das Ergebnis ist ein hochgeordneter, homogener Stapel von Doppellagen mit einer definierten Gesamtschichtdicke (siehe Abbildung 2.15).

Röntgenreflexionsmessungen von Mennicke und Salditt ergaben weiterhin, dass die unterste Lipiddoppellage stark an die Oberfläche des Trägersubstrats (Silicium-oxid) gebunden ist, während die Wechselwirkung zwischen den höher liegenden Doppellagen schwächer ist [95,96]. Die Aktivierungsenergie für die molekulare Desorption aus einer Phospholipidschicht kann 100 kJ/mol oder mehr betragen [97,98].

2.2 Etablierte Strukturierungsverfahren

Zur Herstellung strukturierter Monoschichten werden zahlreiche Verfahren eingesetzt. Zu diesen zählen u.a. die Photolithographie [10,23,24], das Mikrokontaktdrucken (*Microcontact Printing*, μ CP) [25-27], die Elektronenstrahlolithographie

[28,29] und verschiedene Verfahren der Rastersondenlithographie [30-32] wie z.B. die Dip-Pen Nanolithographie (DPN) [30,99] oder die Rasternahfeldlithographie [32]. Jede dieser Techniken besitzt bestimmte Eigenschaften und ist aufgrund dieser Eigenschaften für manche Anwendungen gut und für andere schlecht geeignet. Generell lassen sich hierbei parallele und serielle Strukturierungsverfahren unterscheiden.

2.2.1 Parallele Verfahren

Zu den parallelen Strukturierungsverfahren gehören z.B. die Photolithographie [10,23,24] und das Mikrokontaktdrucken [25-27]. Mit diesen Verfahren ist es möglich, große Flächen innerhalb von kurzer Zeit mit Hilfe einer Maske oder eines Masters des gewünschten Musters zu strukturieren. Parallele Techniken sind vor allem bei der Massenherstellung von identischen Kopien, wie z.B. bei der Herstellung von Mikrochips in der Halbleiterindustrie, sehr effizient.

Bei der Photolithographie wird eine Photoresistschicht (aus Polymeren mit photosensitiven Anteilen) oder eine SAM (z.B. aus Alkanthiolen) auf einem festen Substrat durch eine Maske (meist ein strukturierter Chromfilm auf Quarz) mit UV-Licht bestrahlt. Dieser Prozess führt im einfachsten Fall zur Photooxidation der Schicht in den belichteten Flächen [100,101], wobei die oxidierte Spezies anschließend durch Spülen mit einem polaren Lösungsmittel wie Wasser oder Ethanol vom Substrat entfernt werden kann. Andererseits kann die Photolithographie aber auch zur Erzeugung von Strukturen mit unterschiedlichen chemischen Funktionalisierungen genutzt werden. So können z.B. geschützte Aminogruppen lokal entschützt werden und auf diesen Flächen selektiv Fluoreszenzpartikel adsorbiert werden [102,103].

Die minimale Größe der erzeugten Strukturen hängt von der erreichten optischen Auflösung ab. Obwohl das theoretische Limit der optischen Auflösung (gegeben durch die Beugung des Lichts) bei etwa $\lambda/2$ liegt, entspricht die Größe der kleinsten erzeugbaren Struktur meist ungefähr der Wellenlänge λ des verwendeten Lichts. Um immer kleinere Strukturen zu erzeugen, werden daher Lichtquellen mit immer kürzeren Wellenlängen verwendet [25]. Behm et al. konnten unter Verwendung eines Projektionsmikroskops mit einer Quecksilberlampe als Lichtquelle Strukturen mit einer Größe von etwa 250 nm herstellen. Allerdings waren hierfür bei einer Leistungsdichte von 5 W/cm^2 auf der Substratoberfläche lange Belichtungszeiten von 15-20 min erforderlich [100]. Wurde dagegen ein Excimerlaser als Licht-

quelle verwendet ($\lambda = 193 \text{ nm}$), so konnten Friebe et al. mit Hilfe eines Interferenzmusters in einer Minute Felder von Linien mit einer Breite von nicht mehr als 100 nm erzeugen [104]. Je kleiner die Strukturen werden, umso teurer und aufwendiger wird jedoch auch ihre Herstellung. Für die Verwendung von Wellenlängen im extremen UV-Bereich (10 - 50 nm) muss im Vakuum gearbeitet werden. Außerdem müssen effektive photosensitive Resistmaterialien gefunden werden, da gebräuchliche Chromophore bei diesen Wellenlängen nicht gut absorbieren [8].

Das Mikrokontaktdrucken gehört zu den konstruktiven Strukturierungsverfahren. Beim μCP werden SAMs auf die Oberfläche eines Substrates gedruckt, ähnlich wie beim Kartoffeldruck von Tinte auf Papier. In den Flächen, in denen ein mit reaktiver chemischer „Tinte“ benetzter Stempel mit der Oberfläche eines Metalls, Metalloxids oder Halbleiters in Kontakt kommt, bilden sich Monoschichten aus [25]. Die „Tinte“ kann hierbei z.B. aus Alkanthiolen, oder anderen Molekülen, die SAMs bilden, bestehen. Zur Herstellung eines Stempels wird oft Polydimethylsiloxan (PDMS) verwendet. Da PDMS eine niedrige Oberflächenenergie besitzt, kann der Stempel von den meisten Oberflächen leicht wieder abgelöst werden. Außerdem ist seine Oberfläche relativ inert gegenüber Verschmutzungen durch organische Dämpfe oder Staubpartikel und kompatibel mit einer Vielzahl von organischen Molekülen die als „Tinte“ dienen [105]. Seine Flexibilität macht auch das Drucken auf gekrümmten Substraten möglich und es können Flächen zwischen 0.1 und 100 cm² bedruckt werden. Mit Sylgard 184, der am häufigsten verwendeten Formulierung von PDMS, lassen sich Stempel mit Strukturgrößen von 300 nm herstellen. Der Abstand der einzelnen Strukturen (meist rechteckige Prismen) muss hierbei allerdings zwischen dem ein- bis zehnfachen der Strukturgröße liegen. Ist der Abstand zwischen den Strukturen zu klein oder die Strukturhöhe übersteigt deutlich ihre Breite, so kollabieren die Strukturen; ist der Abstand zwischen ihnen zu groß, so kollabiert der Stempel in den Regionen zwischen den Strukturen. Bei der Herstellung von strukturierten SAMs aus Alkanthiolen auf Goldsubstraten wird der Stempel üblicherweise einige Sekunden auf die Oberfläche gedrückt, bevor er entfernt wird. In einem zweiten Schritt kann danach in den noch nicht bedruckten Flächen eine andere SAM angebunden werden. Dies geschieht entweder indem das Substrat nach Entfernen des Stempels mit dem ersten Thiol einige Minuten lang in eine Lösung mit einem zweiten Thiol getaucht wird oder indem es mit einem weiteren Stempel, der mit einem zweiten Thiol benetzt ist, bedruckt wird. μCP bietet zwar generell die Möglichkeit, Strukturen mit einer Größe von 50 nm herzustellen, die

größten Probleme bleiben hierbei jedoch die Verzerrung von kleinen Strukturen (20 - 100 nm) durch die Oberflächenspannung des PDMS und der Einfluss der lateralen Diffusion der Moleküle beim Drucken [8,106,107].

Ein allgemeines Problem bei parallelen Strukturierungsverfahren ist die Herstellung der Masken und Master. Sie ist normalerweise aufwendig und teuer. Außerdem wirken sich Fehler in der Herstellung direkt auf die erzeugten Strukturen aus. Daher sind diese Techniken schlecht geeignet für Anwendungen, bei denen sich das gewünschte Muster oft ändert.

2.2.2 Serielle Verfahren

Im Gegensatz zu den parallelen Strukturierungsverfahren wird bei den seriellen Methoden wie z.B. der Elektronenstrahlolithographie [28,29] und der Rastersondenlithographie [30-32] keine Maske und kein Master benötigt. Hier erfolgt die Strukturierung, indem das Muster direkt auf die Substratoberfläche „geschrieben“ wird. Serielle Verfahren sind flexibel und besitzen oft eine hohe Auflösung. Daher kommen sie vor allem bei der Grundlagenforschung und z.B. bei der Herstellung einzelner Masken zum Einsatz.

Bei der Elektronenstrahlolithographie werden Strukturen mit Hilfe eines fokussierten Elektronenstrahls meist direkt auf die Substratoberfläche geschrieben. Hierfür wird ein Rasterelektronenmikroskop mit einem Elektronenstrahlolithographiesystem kombiniert. Die Energie der Elektronen liegt bei der Strukturierung normalerweise zwischen 1 und 50 keV. Die Größe der erzeugten Strukturen hängt bei der Elektronenstrahlolithographie vor allem von der Dicke der zu strukturierenden Schicht ab. SAMs eignen sich gut zur Strukturierung mit Elektronenstrahlen, da sie sehr dünn sind und so die Vorwärtstreuung der Elektronen von geringer Bedeutung ist. Die erzeugten Strukturen sind daher oft nicht viel größer als der Spotdurchmesser des verwendeten Elektronenstrahls, der meist wenige Nanometer beträgt [29,108]. Werden Elektronenstrahlen mit niedriger Energie (10 – 100 eV) verwendet, so kann eine Vielzahl chemischer Veränderungen in SAMs verursacht werden. Die Bestrahlung von SAMs mit diesen Elektronen kann z.B. zum Bruch von Bindungen führen (C-H oder C-S), zur Bildung von C=C Doppelbindungen, zur Quervernetzung benachbarter Molekülen oder zur Fragmentierung von Molekülen [28]. Werden SAMs aus Alkanthiolen auf Gold strukturiert, so kann der Goldfilm unter den strukturierten Flächen nasschemisch geätzt werden, da die angegriffene SAM

die Diffusion der Ätzlösung zur Goldoberfläche nicht mehr effektiv blockieren kann. Im Gegensatz hierzu bilden SAMs aus Biphenylthiolen Quervernetzungen zu ihren Nachbarmolekülen aus, da durch die Strukturierung C-H Bindungen an den aromatischen Ringen gespalten werden [108]. In diesem Fall bilden die strukturierten Flächen einen besseren Ätzschutz als die unstrukturierten Flächen. Zharnikov und Grunze konnten auf diese Weise Goldstrukturen mit einer Größe von 10 nm herstellen [28]. Zur Erzeugung dieser kleinen Strukturen ist allerdings ein hoher technischer Aufwand erforderlich.

Die Rastersondenmikroskopie ist in der Lage, die Topographie einer Oberfläche auf molekularer Ebene abzubilden. Zusätzlich können Sondenspitzen auch zur Manipulation von Atomen und Molekülen auf Oberflächen verwendet werden. In diesem Modus wird die Technik als Rastersondenlithographie bezeichnet [109]. Ein Beispiel hierfür ist die *Dip-Pen* Nanolithographie (DPN) [110]. Bei dieser Methode werden mit Hilfe einer mit „Tinte“ benetzten Rastersondenspitze lokal Moleküle auf eine Substratoberfläche aufgebracht. Als „Tinte“ kommen dabei organische Moleküle, Polymere, Biomoleküle, Kolloide und Metallionen zum Einsatz. Als Substrat können Metalle, Isolatoren und auch bereits mit SAMs bedeckte Oberflächen verwendet werden. Mit DPN erzeugte Muster von Alkanthiolmonoschichten auf Gold weisen kleine Strukturgrößen auf und die gebildeten SAMs sind von hoher Qualität, so dass sie als Ätzresists verwendet werden können [110,111].

Bei der Strukturierung mittels DPN werden Moleküle durch einen Wassermeniskus von der Spitze zur Substratoberfläche transportiert. Unter optimalen Bedingungen können Strukturen mit einer minimalen Größe von 15 nm erzeugt werden [30]. Der Transport der Moleküle von der Spitze zur Oberfläche ist ein komplexer Prozess, der von vielen Parametern beeinflusst wird. Zu diesen Parametern zählen die chemische Zusammensetzung (und Reinheit) der „Tinte“ und der Substratoberfläche, die Form und Zusammensetzung der Spitze, die Diffusivität der „Tinte“ und die Temperatur. Weitere Faktoren bei der Strukturierung an Luft sind die Luftfeuchtigkeit und die Wasserlöslichkeit der „Tinte“. Wie bei allen Rastersondenverfahren ist die Erzeugung von Strukturen mit DPN sehr langsam und auf kleine Schreibflächen begrenzt. Deswegen ist in den letzten Jahren an DPN Systemen mit mehreren parallel angeordneten Spitzen geforscht worden. Diese Systeme sind in der Lage, die Bearbeitungszeit einer Probe stark zu verringern. Allerdings befinden sie sich noch im Entwicklungsstadium und sind recht aufwendig und teuer zu realisieren [112].

Ein weiteres serielles Verfahren ist die Laserstrahlolithographie (*Laser Beam Lithography*, LBL), die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde [33-35]. Im Folgenden wird diese spezielle photolithographische Methode genauer erläutert.

2.3 Laserstrahlolithographie

Als serielles Verfahren bietet die Laserstrahlolithographie die üblichen Vor- und Nachteile gegenüber parallelen Verfahren. Die Strukturierung erfolgt hier direkt mit Hilfe eines fokussierten Laserstrahls und benötigt keine Maske. Somit entfallen alle Probleme, die im Zusammenhang mit der Maskenherstellung und -verwendung stehen. Im Vergleich zu parallelen Verfahren erfordert die Laserstrahlolithographie allerdings eine längere Bearbeitungszeit. Dafür besitzt sie ein hohes Maß an Flexibilität und auch die Herstellung dreidimensionaler Strukturen ist möglich [113]. Im Vergleich mit anderen seriellen Verfahren ist die Schreibgeschwindigkeit und die Bearbeitungsfläche sehr groß. Außerdem ist der experimentelle Aufbau einfach und kostengünstig zu realisieren und die Strukturierung kann unter ambienten Bedingungen erfolgen (oder sogar in flüssigen und festen Medien) [33-35]. Die Strukturierung von SAMs mit einem Ar^+ -Laser ($\lambda = 514 \text{ nm}$) kann kontinuierlich zur Erzeugung von Linienmustern oder gepulst zur Erzeugung von Punktmustern durchgeführt werden. Sie führt zur lokalen Erwärmung der Substratoberfläche und somit zur Desorption oder Degradation der dort befindlichen Monoschicht. Auf diese Weise wurden bereits z.B. auf SiO_2/Si präparierte ODS-Monoschichten direkt strukturiert (siehe Abbildung 2.16) [35]. Der der Strukturierung zugrunde liegende nichtlineare photothermische Prozess ermöglicht die Präparation von Strukturen mit einer Breite, die weit unter dem Durchmesser des verwendeten Laserspots liegen kann. Shadnam et al. untersuchten mit Hilfe der LBL bereits die photothermische

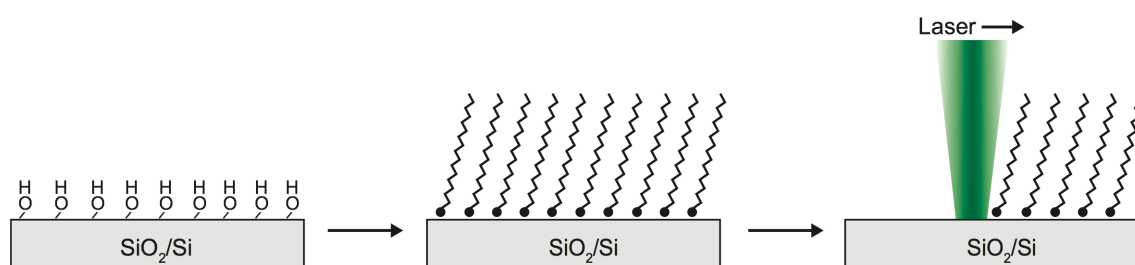


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Laserstrukturierung einer ODS-Monoschicht auf SiO_2/Si .

Strukturierung von Alkanthiolmonoschichten auf dünnen Goldfilmen [114,115]. Zur Strukturierung wurde in diesen Arbeiten ein fokussierter Ar⁺-Laser und eine vergleichsweise langsame Schreibgeschwindigkeit von 0.2 mm/s verwendet. So konnten mit einem minimalen Spotdurchmesser von 22 µm Strukturen mit Breiten von 20 - 200 µm erzeugt werden.

2.3.1 Fokussierung von Laserstrahlen

Die Größe des fokussierten Laserspots auf der Substratoberfläche bestimmt im Allgemeinen das Auflösungsvermögen der Laserstrukturierung. Ein Laserstrahl weist in der Grundmode TEM₀₀ (*Transversal Electromagnetic Wave*) ein Gaußförmiges Intensitätsprofil auf. Dieser Strahl kann nicht beliebig stark fokussiert werden. Der beugungslimitierte Strahldurchmesser d , der durch die Fokussierung erreicht werden kann, ergibt sich aus

$$d = K \cdot \frac{\lambda}{2NA} . \quad (2.1)$$

Hierbei sind λ die Wellenlänge des verwendeten Laserlichts und NA die numerische Apertur des verwendeten Objektivs. Je größer NA , umso höher ist das Auflösungsvermögen des Objektivs (an Luft kann die numerische Apertur maximal 1 betragen). Die Konstante K ist spezifisch für den optischen Aufbau und lässt sich folgendermaßen berechnen [116]

$$K_{1/e^2} = 1.6449 + \frac{0.6460}{(T_r - 0.2816)^{1.821}} - \frac{0.5320}{(T_r - 0.2816)^{1.891}} . \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet man T_r als *Truncation Ratio*. T_r entspricht dem Verhältnis des Durchmessers des einfallenden Laserstrahls d_0 (gemessen bei einer Intensität von $1/e^2$) zu dem des Objektivs d_L . Es gilt also

$$T_r = \frac{d_0}{d_L} . \quad (2.3)$$

T_r beschreibt damit die „Ausleuchtung“ des fokussierenden Objektivs. Als günstig erwiesen hat sich hierbei, wenn der Durchmesser des einfallenden Laserstrahls der

optischen Eintrittsöffnung des Objektivs entspricht und damit T_r gleich eins ist. Für diesen Fall ergibt sich für K ein Wert von 1.8.

Da der kollimierte Laserstrahl in der Praxis immer eine geringe Divergenz aufweist, muss Gleichung 2.1 noch durch einen weiteren Faktor den realen Bedingungen angepasst werden und man erhält

$$d = K \cdot M^2 \cdot \frac{\lambda}{2NA} . \quad (2.4)$$

Dieser Faktor ist die Beugungsmaßzahl M^2 , die die Qualität des Laserstrahls widerspiegelt. Für einen ideal Gaußförmigen Strahl ist die Beugungsmaßzahl 1. Für Ar^+ -Laser liegt der M^2 -Wert typischerweise zwischen 1.1 und 1.3, für Dioden-gepumpte Festkörperlaser (*Diode-Pumped Solid State Laser*, DPSS-Laser) zwischen 1.1 und 1.7 [116].

2.3.2 Photothermisches Modell

Unter bestimmten Gegebenheiten können mit einem fokussierten Laser Strukturen mit einer Breite, die unterhalb des jeweiligen Laserspotdurchmessers liegt, erzeugt werden. Mit einem Laserspotdurchmesser von $2.5 \mu\text{m}$ konnten z.B. bei der Strukturierung einer ODS-Monoschicht auf SiO_2/Si bereits Strukturen mit einer Breite von ca. 200 nm hergestellt werden [35]. Diese Ergebnisse warfen die Frage nach dem der Strukturierung zugrunde liegenden Mechanismus auf. Bei dieser Fragestellung kann zunächst zwischen direkten und indirekten Mechanismen unterschieden werden [117]. Direkte Mechanismen basieren auf Prozessen, die direkt in der Monoschicht initiiert werden. Zu diesen Mechanismen zählen die direkte photochemische Anregung der adsorbierten Moleküle durch einzelne oder mehrere Photonen und feldinduzierte Prozesse. Ein direkter Mechanismus, der auf diesen Prozessen beruht, scheint sehr unwahrscheinlich, da die direkte photochemische Zersetzung von Alkylsiloxanmonoschichten Wellenlängen im UV-Bereich erfordert und die für Multiphotonenprozesse und feldinduzierte Prozesse erforderlichen Leistungsdichten und Feldstärken bei der Strukturierung weit unterschritten werden [35].

Indirekte Mechanismen beginnen mit Prozessen, die durch die Absorption der Strahlung im Substrat initiiert werden. Hier wäre es einerseits denkbar, dass im Siliciumsubstrat angeregte Elektronen durch die 1 - 2 nm dicke native Siliciumoxid-

schicht tunneln und an der Substratoberfläche mit der Adsorbatschicht wechselwirken. So könnten z.B. photochemische oder photoelektrochemische Reaktionen ausgelöst werden. Andererseits kommt es über die inelastische Streuung angeregter Elektronen am Substratgitter zu einer Erwärmung an der Substratoberfläche, die thermische Reaktionen auslösen kann. Die Strukturierung von Monoschichten auf Siliciumsubstraten mit einer thermisch erzeugten Oxidschicht von etwa 100 nm Dicke führte zu den gleichen Ergebnissen wie bei der Verwendung nativer Substrate. Da das Tunneln angeregter Elektronen durch diese Oxidfilme praktisch ausgeschlossen werden kann, erscheint ein indirekter Mechanismus, der auf einer Wechselwirkung der im Substrat angeregten Ladungsträger mit der Monoschicht basiert, sehr unwahrscheinlich. Insgesamt kann also auf einen indirekten photothermischen Mechanismus geschlossen werden, demzufolge die Absorption des Laserlichts im Substrat zu einer lokalen Temperaturerhöhung an der Oberfläche führt und damit eine thermische Zersetzung oder Desorption der Monoschicht initiiert [35].

Besonders interessant ist bei einem photothermischen Mechanismus die räumliche Temperaturverteilung an der Substratoberfläche. Dazu kann die Berechnung von Temperaturprofilen auf der Grundlage einer analytischen Lösung der hier zugrunde liegenden Wärmeleitungsgleichung, die die optischen und thermischen Eigenschaften des Siliciumsubstrats berücksichtigt, erfolgen [35]. Bei der Strukturierung von Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si kann aufgrund der geringen Schichtdicke der nativen Oxidschicht und der organischen Monoschicht sowie der geringen Absorptivität beider Schichten im sichtbaren Wellenlängenbereich davon ausgegangen werden, dass die durch den Laserspot lokal eingestrahlte Energie vollständig im Siliciumsubstrat absorbiert und in Wärme umgewandelt wird. Weiterhin wird der reflektierte Anteil des Laserlichts von der Substratoberfläche durch die beiden Schichten nicht verändert. Bei einer Strukturierung mit typischen Belichtungszeiten des Lasers der Substratoberfläche ($\tau_l = 2\omega_{2e} / v$ mit dem $1/e^2$ fokalen Spotradius ω_{2e} und der Schreibgeschwindigkeit v) von einigen Millisekunden ist die aufgeheizte Fläche gewöhnlich nicht viel größer als die des verwendeten Laserspots. Daher ist die Wärmeableitung an die Umgebungsluft vernachlässigbar klein, obwohl lokal hohe Temperaturen (1000 - 1700 K) erreicht werden. Auch die Energie, die bei der thermischen Zersetzung der Monoschicht frei wird, ist vernachlässigbar, da die Menge des abgetragenen Materials sehr klein ist [35]. Mit der über die Laserstrahlung lokal generierten Wärme als Wärmequelle und der dreidimensiona-

len Wärmeableitung im Substrat als einzige Wärmesenke ergibt sich folgender Ansatz [117,118]

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa \nabla T) + \alpha I, \quad (2.5)$$

mit dessen Hilfe sich die zeitliche Veränderung der Temperaturverteilung im Substrat und auf der Oberfläche berechnen lässt. Hierbei sind ρ die Dichte, c_p die spezifische Wärmekapazität, κ die thermische Leitfähigkeit und α der Absorptionskoeffizient von Silicium sowie I die eingestrahelte Laserintensität. Die Zeit, in der sich ein stationäres Temperaturprofil im Laserspot ausbildet, beträgt für einen Laserspotdurchmesser von $2.5 \mu\text{m}$ weniger als 100 ns . Die lokale Belichtungszeit des Lasers τ_l liegt dagegen im Mikro- bis Millisekundenbereich. Die zum Aufheizen und auch die zum Abkühlen des Substrats benötigte Zeit ist also vergleichsweise kurz und somit vernachlässigbar [35].

Bei der Berechnung eines stationären Temperaturprofils kann nun noch berücksichtigt werden, dass die Eindringtiefe von Laserlichts mit einer Wellenlänge von 514 nm bei Temperaturen über 1000 K im Substrat unterhalb von $0.2 \mu\text{m}$ liegt. In diesem Fall kann die Temperaturverteilung an der Substratoberfläche mit Hilfe einer analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung berechnet werden. Unter der Annahme einer Gaußförmigen Intensitätsverteilung des Laserspots und bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit und der Reflektivität ergibt sich für die lokale Temperaturänderung [117,118]

$$\Delta T(r) = \Delta T_{\max} I_0 \left(\left(\frac{r}{\omega_{2e}} \right)^2 \right) \cdot \exp \left(- \left(\frac{r}{\omega_{2e}} \right)^2 \right). \quad (2.6)$$

Hierbei sind I_0 die modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung, r der radiale Abstand zum Zentrum des Laserspots und ΔT_{\max} der maximale Temperaturanstieg, der sich wie folgt berechnen lässt

$$\Delta T_{\max} = \frac{P \cdot (1 - R)}{\sqrt{2\pi} \cdot \kappa \cdot \omega_{2e}}. \quad (2.7)$$

P ist hierbei die verwendete Laserleistung und R die Reflektivität des Substrats.

Berücksichtigt werden muss allerdings noch, dass die thermische Leitfähigkeit und die Reflektivität von Silicium stark temperaturabhängig sind. Das Temperaturprofil wird vor allem durch die stark sinkende thermische Leitfähigkeit bei steigenden Temperaturen deutlich schmaler und der maximale Temperaturanstieg gleichzeitig erheblich größer. Berücksichtigt man diese Effekte, so ergibt sich das folgende korrigierte stationäre Temperaturprofil [117,118]

$$T(r) = T_k + (T_0 - T_k) \cdot \exp\left(\frac{\Delta T(r)}{T_0 - T_k}\right). \quad (2.8)$$

T_0 entspricht hierbei der Substrattemperatur von 300 K und T_k einem empirischen Fitparameter für die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit, der für Silicium im Temperaturintervall zwischen 300 und 1400 K zu 99 K bestimmt wurde [117]. Oberhalb des Schmelzpunktes von Silicium (1684 K) treten abrupte Änderungen der optischen und thermischen Eigenschaften von Silicium auf und die Gleichung ist nicht mehr gültig [35].

2.3.3 Thermokinetische Analyse

Sobald der Laserspot bei der Strukturierung auf die Substratoberfläche trifft, wird bei geeigneten Laserparametern nahezu ohne Zeitverzögerung eine Reaktion in der Monoschicht ausgelöst. Dies kann aufgrund der lokalen Temperaturerhöhung z.B. eine thermische Zersetzung oder Desorption der Moleküle sein. Wird der Laserspot weiter bewegt, so stoppt auch die Reaktion. Die lokale Belichtungszeit des Laserspots τ_1 entspricht also der Reaktionszeit. Daher nehmen Strukturbreiten mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit (entsprechend einer abnehmenden Reaktionszeit) ab. Da die Strukturbreiten in Höhe der halben Schichtdicke gemessen werden, entspricht die Reaktionszeit (und damit τ_1) am Strukturrand der Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ der Reaktion. Der Halbwertszeit lässt sich anhand des berechneten Temperaturprofils für die jeweilige verwendete Leistung unter Berücksichtigung des radialen Abstands von der Strukturmitte zum Strukturrand eine Temperatur zuordnen. Sie ergibt sich in Abhängigkeit von der Temperatur durch

$$\tau_{1/2} = A \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right). \quad (2.9)$$

Hierbei sind R die allgemeine Gaskonstante, A der präexponentielle Faktor und E_A die Aktivierungsenergie der initiierten Reaktion. A ist umgekehrt proportional zum Frequenzfaktor ν der Arrhenius-Gleichung

$$k = \nu \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (2.10)$$

mit der korrespondierenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k . Bei einer Reaktion erster Ordnung z.B. ist $\nu = \ln 2 / A$.

Gleichung 2.9 benötigt im Gegensatz zu Gleichung 2.10 keine Annahme über die Kinetik der initiierten Reaktion und kann daher auf eine einfache Weise zur Analyse verwendet werden. Werden die experimentellen Daten in einem Arrhenius-Diagramm in der Form $\ln(\tau_{1/2})$ gegen $1/T$ aufgetragen, so fallen die Messwerte praktisch auf eine Linie (siehe auch Abbildung 2.17). Mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden kann dann eine Aktivierungsenergie für die Zersetzung der Monoschicht berechnet werden. Bei Annahme einer bestimmten Reaktionsordnung für die initiierte Reaktion lässt sich so auch der korrespondierende Frequenzfaktor ermitteln [35].

Mit den experimentell ermittelten kinetischen Parametern ist es möglich, die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante für die Strukturierung einer ODS-Monoschicht auf SiO_2/Si in Abhängigkeit des radialen Abstands zum Zentrum des Laserspots zu berechnen. Abbildung 2.18 zeigt hierzu das Gaußförmige Intensitätsprofil des Laserspots und das Temperaturprofil für eine typische Laserleistung von



Abbildung 2.17: Schematische Zeichnungen a) zur Ablesung der Temperatur am Rand einer erzeugten Struktur aus dem berechneten Temperaturprofil und b) eines Arrhenius-Diagramms zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der initiierten Reaktion während einer Strukturierung.

310 mW. Für die Berechnung des stationären Temperaturprofils wurden folgende Parameter verwendet: $\omega_{2e} = 1.25 \mu\text{m}$, $R = 0.38$, $\kappa = 1.5 \text{ W/K}\cdot\text{cm}$, $T_0 = 300 \text{ K}$ und $T_k = 99 \text{ K}$. Unter Berücksichtigung des Temperaturprofils kann die radiale Variation der Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden, die in Abbildung 2.18 zu sehen ist. Hierfür wurden die durch thermokinetische Analyse bestimmten kinetischen Parameter für die lokale Zersetzung der ODS-Monoschicht verwendet. Diese betragen nach Balgar et al. 425 kJ/mol für die Aktivierungsenergie und $10^{17.9} \text{ s}^{-1}$ für den Frequenzfaktor (bei Annahme einer Reaktion erster Ordnung) [35]. In der Nähe des Zentrums des Laserspots sind die Profile der Intensität des Lasers und der berechneten Temperatur fast identisch. Das Profil der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist dagegen viel schmäler. Dieses nichtlineare Verhalten macht es möglich, Strukturen mit Breiten zu erzeugen, die weit unterhalb des verwendeten Laserspotdurchmessers liegen. Reaktionen werden nur in der Mitte des Laserspots initiiert, wo die lokale Temperaturerhöhung groß genug ist. Die Breite der erzeugten Strukturen wird daher vor allem von der chemischen und thermischen Stabilität der Monoschicht bestimmt. Bei einer stark angebundenen SAM, wie der ODS-Mono-

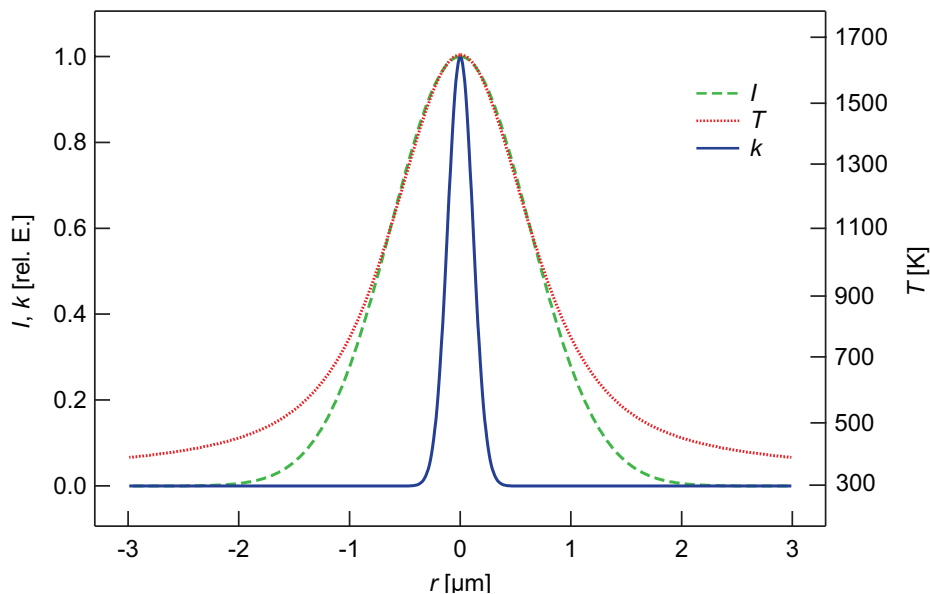


Abbildung 2.18: Intensitätsprofil I des Laserspots, berechnetes Temperaturprofil T für eine Laserleistung von 310 mW und Profil der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für die Strukturierung von ODS auf SiO_2/Si . I und k sind hierbei zur besseren Darstellung auf das Temperaturprofil normiert.

schicht auf SiO_2/Si mit ihrem kovalenten Polysiloxannetzwerk, ergibt sich eine hohe Aktivierungsenergie für die Strukturierung und damit eine starke Nichtlinearität. So konnten hier Strukturen mit Breiten von nicht mehr als 200 nm hergestellt werden [35].

3 Experimentelles

Das folgende Kapitel beschreibt zunächst den experimentellen Aufbau der Laserstrukturierung. Darauf folgt eine detaillierte Beschreibung der nasschemischen Präparation und Funktionalisierung der verschiedenen Mono- und Multischichten, der Anbindung von PNIPAM sowie des Ätzens von Goldfilmen. Am Ende des Kapitels werden kurz die verwendeten Methoden zur Charakterisierung vorgestellt.

3.1 Aufbau der Apparatur zur Laserstrukturierung

Die Strukturierung der verschiedenen Substrate erfolgte in den meisten Fällen mit dem in Abbildung 3.1 dargestellten experimentellen Aufbau an Luft. Dieser besteht aus einem Ar^+ -Laser (Innova 90, Coherent), einem akusto-optischen Filter (*Acousto-Optic Tunable Filter*, AOTF, AA Opto-Electronic), einer optischen Diode, einem 4-fach Galileischen Strahlaufweiter, einem fokussierenden Objektiv und einem motorgetriebenen Probentisch. Der Ar^+ -Laser emittiert Licht im sichtbaren Spektralbereich, wobei die intensivste Emission bei 514 nm liegt. Diese Wellenlänge wurde zur Strukturierung ausgewählt, die maximale Leistung betrug hierbei etwa 2 W. Der AOTF erlaubt die stufenlose Variation der Intensität des Laserlichts. Er besteht aus

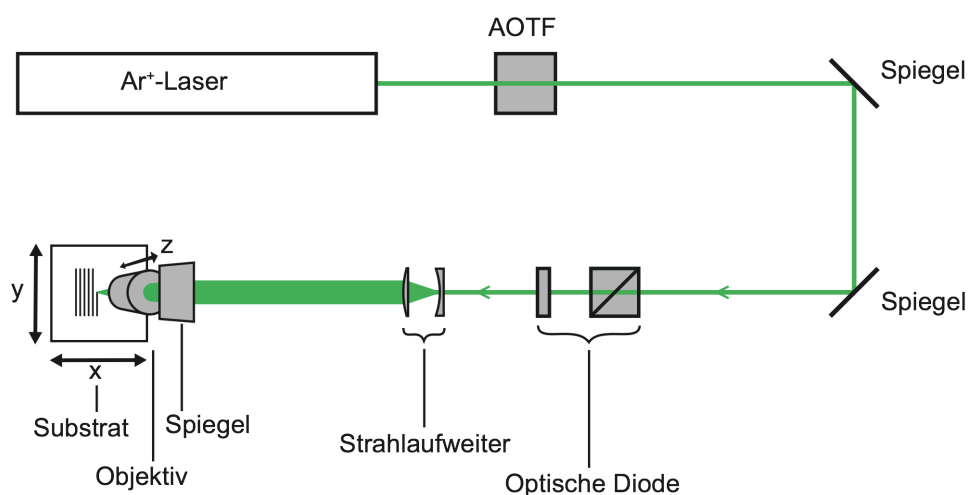


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau zur Laserstrukturierung an Luft.

einem optisch transparenten TeO_2 -Kristall, in dem mit Hilfe eines Erregerpiezos ein Feld hochfrequenter Schallwellen erzeugt wird. Die durch die Schallwellen verursachte periodische Dichtevariation im Kristallgitter führt zur Beugung einer durch den Kristall tretenden Lichtwelle. Über die Intensität der Schallwellen lässt sich die Intensität des gebeugten Lichtstrahls variieren. Aufgrund der sehr kurzen Schaltzeit eines AOTF von wenigen Mikrosekunden konnte der Strukturierungsaufbau nicht nur im kontinuierlichen Modus zur Erzeugung von Linienmustern genutzt werden, sondern auch zur Strukturierung mit Pulsen. Hierfür wurde der AOTF mit einem Pulsgenerator (33120A, HP) angesteuert.

Als nächstes durchlief der Laserstrahl eine optische Diode. Diese ließ den Laserstrahl nur in einer Richtung passieren und sorgte somit dafür, dass reflektiertes Licht von der Substratoberfläche nicht zurück in den Laser gelangen und durch Rückkopplung die Laserleistung beeinflussen konnte. Danach wurde der Laserstrahl mit Hilfe eines Galileischen Strahlaufweiters aufgeweitet. Dieser bestand aus einer plankonkaven Zerstreuungslinse mit einer Brennweite von $f = -20$ mm und einer plankonvexen Sammellinse mit einer Brennweite von $f = 80$ mm (beide mit Antireflex-Beschichtung für die verwendeten Wellenlängen, Optikwerkstatt Universität Duisburg-Essen). Über eine Mikrometerschraube wurde der Abstand der Linsen so gewählt, dass ihre Brennpunkte zusammenfielen. Dadurch erhielt man wieder paralleles Licht mit einem 4-fach größeren Strahldurchmesser.

Zur Fokussierung des Laserstrahls auf die Substratoberfläche wurde ein Transmissionsobjektiv (Linos) mit einer numerischen Apertur von 0.25 verwendet. Das Substrat wurde auf einem Verschiebetisch montiert und konnte mit Hilfe von zwei Schrittmotoren (MT-65, Micos) relativ zum Laserstrahl bewegt werden. Ein weiterer Schrittmotor bewegte das Objektiv und brachte so die Substratoberfläche in die fokale Ebene. Bei der Strukturierung konnte das Substrat mit einer Geschwindigkeit von maximal 25 mm/s über eine Fläche von 25×25 mm² bewegt werden.

Ein pyroelektrischen Sensor (LM-10, relative Genauigkeit $\pm 3\%$, Coherent) ermöglichte die Messung der Intensität des Laserstrahls. Über ein digitales Powermeter (Fieldmaster GS, Coherent) konnte die jeweils zur Strukturierung verwendete Leistung ausgelesen werden. Der Laserspotdurchmesser wurde mit Hilfe eines Messgeräts (Beam Master BM-3, Coherent) nach der *Knife-Edge* Methode bestimmt.

Für einige Experimente wurde zur Strukturierung ein Aufbau verwendet, der analog zu dem in Abbildung 3.1 ist. Anstelle des Ar^+ -Lasers diente hier ein Dioden-

gepumpter Festkörperlaser (Ventus, Laser Quantum) mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer maximalen Leistung von 1.5 W als Laserquelle.

Zur Strukturierung im Ultrahochvakuum (UHV) wurde der in Abbildung 3.2 dargestellte Aufbau genutzt. Bei diesem Aufbau wurde der Laserstrahl über einen Piezokippspiegel auf eine Linse gelenkt und mit ihrer Hilfe auf das Substrat in der UHV-Kammer fokussiert. Im Gegensatz zu dem Aufbau an Luft wurde hier zur Strukturierung nicht das Substrat, sondern der Laserstrahl relativ zur Linse bewegt.

Auch hier diente ein Ar^+ -Laser (Innova 90, Coherent) mit einer Wellenlänge von 514 nm als Lichtquelle. Zur Fokussierung des Laserstrahls wurde eine hochfokussierende Linse (Typ LFS 021, Melles Griot) mit einer Brennweite von 16 mm verwendet. Diese war vor einem Quarzfenster der UHV-Kammer montiert. Der Durchmesser des fokussierten Laserstrahls betrug hier etwa 12 μm . Mit Hilfe des Piezokippspiegels (Modell S-334, PI) konnte der Laserstrahl relativ zur optischen Achse verkippt werden. So war es möglich, den Laserspot zur Strukturierung über die Substratoberfläche zu bewegen. Der Piezokippspiegel wurde mittels der zugehörigen Software des Herstellers über einen Controller (Modell E 501, PI) angesteuert. Auch mit Hilfe dieses Aufbaus konnten entweder Linien- oder Punktmuster strukturiert werden, allerdings nur auf einer sehr kleinen Fläche von etwa $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, da der Laserspot nur dann mit einem minimalen Durchmesser auf der Substratoberfläche auftraf, wenn er durch die Mitte der Linse gelenkt wurde.

Das zu strukturierende Substrat konnte in einer Halterung über ein Transfersystem (Omicron) in die UHV-Kammer ein- und ausgeschleust werden. Mit Hilfe eines Manipulators konnte es in alle drei Raumrichtungen verschoben und um eine senk-

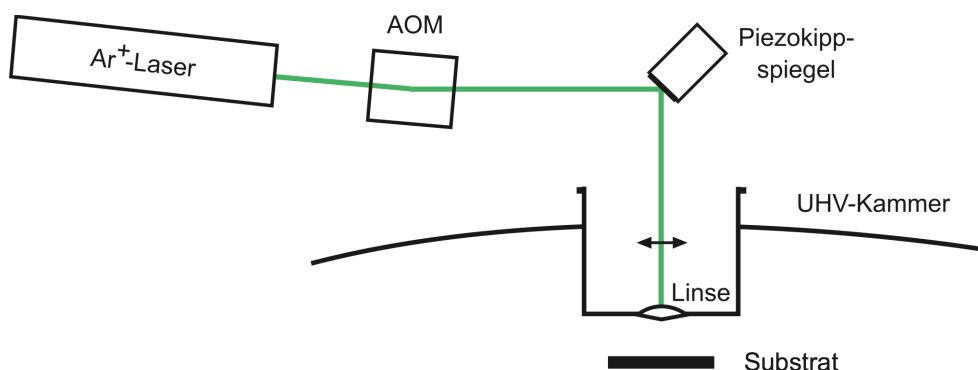


Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau zur Laserstrukturierung im UHV.

rechte Achse gedreht werden. Dies erlaubte die Positionierung des Laserspots auf der Substratoberfläche. Der Basisdruck in der UHV-Kammer lag bei ca. 10^{-10} mbar.

3.2 Präparation der Substrate

3.2.1 Präparation von HDT-Monoschichten auf Au/Si

Zur Präparation der HDT-Monoschichten wurden 1-Hexadecanthiol (HDT, > 95% Fluka) und mit Argon entgastetes Ethanol (p.a., Roth GmbH) verwendet. Als Substrate wurden mit einem dünnen Goldfilm beschichtete, einseitig polierte Si(100)-Wafer benutzt (Mateck). Zur besseren Haftung der Goldschicht (40 nm) befand sich direkt auf der Silicioberfläche noch eine dünne Zwischenschicht aus Titan (5 nm). Für die Beschichtung wurden die Wafer in $5 \times 10 \text{ mm}^2$ große Stücke geschnitten.

Zunächst erfolgte eine fünfminütige Reinigung der Substrate in einer frisch angesetzten, warmen Piranha-Lösung. Diese bestand aus Schwefelsäure (98%, J. T. Baker) und Wasserstoffperoxid (30%, AppliChem) in einem Massenverhältnis von etwa 3:1. Die Lösung wirkt stark oxidierend und entfernt organische Rückstände von der Substratoberfläche. Nach der Reinigung wurden die Substrate mehrmals mit entionisiertem Wasser gespült und im Argonstrom getrocknet.

Die Beschichtung der Substrate mit HDT erfolgte in einer Glove Box unter Argonatmosphäre. Hier wurde eine 1 mM Lösung von HDT in Ethanol angesetzt und die Substrate mit Hilfe einer Glashalterung in die Lösung getaucht. Die Substrate wurden 18 h lang unter Rühren beschichtet und anschließend in Ethanol gereinigt und im Argonstrom getrocknet. Statische Wasserkontaktwinkel auf den beschichteten Substraten lagen bei ca. 109° . Alle weiteren Experimente erfolgten direkt nach der Beschichtung.

3.2.2 Nasschemisches Ätzen von Goldfilmen

Zum Ätzen der strukturierten Alkanthiolmonoschichten auf Goldfilmen nach [64] wurden Kaliumhexacyanidoferrat(III) ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, >99%, Sigma-Aldrich); Kaliumhexacyanidoferrat(II) ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, >99%, Riedel-de Haën); Kaliumthiosulfat (>98%, Fluka) und Kaliumhydroxid (>85%, AnalaR NORMPAPUR) verwendet.

Direkt nach der Strukturierung wurde hierzu eine Lösung von Kaliumhexacyanidoferrat(III) (0.01 M), Kaliumhexacyanidoferrat(II) (0.001 M), Kaliumthiosulfat (0.1 M) und Kaliumhydroxid (1.0 M) in entionisiertem Wasser angesetzt und 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Substrat für 16-18 min unter Rühren in diese Lösung getaucht und anschließend gründlich mit Wasser gespült und im Argonstrom getrocknet. Die Ätzzeit reichte hierbei aus, um den Goldfilm in den strukturierten Bereichen vollständig aufzulösen, während die Verbreiterung der Strukturen aufgrund des isotropen Ätzprozesses minimal war.

3.2.3 Aufbau multifunktionaler Thiolmonoschichten

Zur Funktionalisierung von strukturierten HDT-Monoschichten wurden 16-Mercaptohexadecansäure (MHDS, 90%, Aldrich); 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanthiol (PFDT, 97%, Aldrich); 11-Mercapto-1-undecanol (MUD, 97%, Aldrich) und mit Argon entgastetes Ethanol (p.a., Roth GmbH) verwendet.

Zur Beschichtung von freien Au/Si-Substraten oder von strukturierten HDT-Monoschichten auf Au/Si mit MHDS [114] wurden in einem 100 mL Dreihalskolben 50 mL einer 1 mM Lösung von MHDS in Ethanol im Argonstrom hergestellt und das Substrat mit Hilfe einer Glashalterung über Nacht (etwa 18 h) unter Rühren in diese Lösung eingetaucht. Anschließend wurde das Substrat in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und im Argonstrom getrocknet.

Die Beschichtung mit PFDT [119] erfolgte in einer Glove Box unter Argonatmosphäre. In einem 50 mL Erlenmeyer-Kolben wurde eine 4 mM Lösung von PFDT in Ethanol angesetzt und das Substrat 72 h in diese Lösung eingetaucht. Danach wurde es in Ethanol gereinigt und im Argonstrom getrocknet.

Auch die Beschichtung von strukturierten Substraten mit MUD [36] erfolgte in der Glove Box. Hierfür wurde in einem 50 mL Erlenmeyer-Kolben eine 1 mM Lösung von MUD in Ethanol präpariert und das Substrat dann über Nacht (etwa 18 h) unter Rühren in die Lösung eingetaucht. Zum Schluss erfolgte wieder die Reinigung in Ethanol und das Trocknen im Argonstrom.

3.2.4 Präparation von ODS-Monoschichten auf SiO₂/Si

Zur Präparation der ODS-Monoschichten wurden Octadecyltrichlorsilan (OTS, 98% Isomerenreinheit, ABCR Chemicals); Toluol (p.a., Fisher Scientific) und Ethanol (p.a.,

Roth GmbH) verwendet. Toluol wurde über Natrium unter Rückfluss getrocknet und dann unter Argon gelagert. Der Restwassergehalt des getrockneten Toluols lag zwischen 1 und 8 mM. Als Substrate wurden einseitig polierte Si(100)-Wafer (p-dotiert mit Bor, Siltronic) mit einem spezifischen Widerstand von 1-20 Ωcm verwendet. Die native Oxidschicht dieser Wafer betrug etwa 1-2 nm. Für die Beschichtung wurden die Wafer in 10x10 mm² große Stücke geschnitten.

Die Reinigung der Substrate erfolgte 30 min lang in einer frisch angesetzten, siedenden Piranha-Lösung, die außerdem die Silanolgruppendifichte auf der SiO₂/Si-Oberfläche auf etwa $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ erhöhte [47]. Nach der Reinigung wurden die Substrate mehrmals mit entionisiertem Wasser gespült und im Argonstrom getrocknet.

Zur Beschichtung der Substrate wurde in einem 50 mL Erlenmeyer-Kolben eine 2.5 mM OTS-Lösung in getrocknetem Toluol in einer Glove Box unter Argonatmosphäre angesetzt. Die Substrate wurden mit Hilfe einer Glashalterung in die Lösung mit einem Lösungsalter von 1 min eingetaucht und der unter Argon verschlossene Erlenmeyer-Kolben aus der Glove Box in einen Kühlschrank transferiert. Hier wurden die Substrate bei ca. 3°C für eine Dauer von etwa 18 h beschichtet. In dieser Zeit bildet sich eine vollständige und geordnete Monolage aus. Anschließend wurden die Substrate zuerst in Toluol und dann in Ethanol gereinigt und zum Schluss im Argonstrom getrocknet.

3.2.5 Funktionalisierung von ODS-Monoschichten

Zur Funktionalisierung der ODS-Monoschichten wurden Brom (p.a., Janssen Chimica); Natriumazid (>99.5%, Sigma-Aldrich); Lithiumaluminiumhydrid (>97%, Fluka); Tetrachlorkohlenstoff (99%, Acros); Dimethylformamid (>99%, Acros); Diethylether (p.a., Fisher Scientific); Ethanol (p.a., Roth GmbH); Methanol (p.a., AnalAR NORMPAPUR) und Salzsäure (37%, J. T. Baker) verwendet. Dimethylformamid und Diethylether wurden über Molekularsieb (4 Å, Merck) getrocknet und unter Argon gelagert.

Die Funktionalisierung wurde in drei Schritten nach [50] durchgeführt, wobei der erste Schritt die Bromierung war. Hierzu wurden in einem 100 mL Einhalskolben 50 μL Brom in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und danach das mit ODS beschichtete Substrat mit Hilfe einer Glashalterung in die Lösung getaucht. Anschließend wurde der Kolben für eine Dauer von 8 h mit einer 200 W Glühlampe

im Abstand von etwa 5 cm bestrahlt. Zum Schluss wurde das Substrat 5 min lang in Ethanol gereinigt und dann im Argonstrom getrocknet.

Im nächsten Funktionalisierungsschritt wurde die bromierte Monoschicht azidiert. Hierfür wurde zuerst in einem 100 mL Dreihalskolben eine Lösung von 200 mg Natriumazid in 50 mL Dimethylformamid hergestellt und anschließend das Substrat mit Hilfe einer Glashalterung für die Dauer von 20 h in die Lösung getaucht. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur unter Rühren und Argonatmosphäre durchgeführt. Anschließend wurde das Substrat wieder 5 min lang in Ethanol gereinigt und im Argonstrom getrocknet.

Im letzten Schritt wurde die azidierte Monoschicht aminiert. Hierfür wurden 60 mL einer gesättigten Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether in einem 100 mL Dreihalskolben vorgelegt und das Substrat für 20 h in diese Lösung getaucht. Auch diese Reaktion fand bei Raumtemperatur unter Rühren und Argonatmosphäre statt. Zur Reinigung wurde das Substrat zuerst 5 min lang in Diethylether gelegt, danach für 5 min in einer Salzsäurelösung (10%) im Ultraschallbad behandelt und anschließend mehrfach mit entionisiertem Wasser gespült. Zum Schluss wurde das Substrat mit Ethanol gereinigt, im Argonstrom getrocknet und bis zur Anbindung von PNIPAM unter Methanol gelagert.

3.2.6 ATRP von NIPAM

Die Initiatoranbindung und die anschließende ATRP von NIPAM auf azidierten ODS-Monoschichten auf SiO_2/Si sowie auf MUD-Monoschichten auf Au/Si wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Ulbricht an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt [72].

Zur Anbindung des ATRP-Initiators wurden die funktionalisierten Substrate 2 h lang in 10 mL einer Lösung von α -Bromisobuttersäurebromid (80 mM), Triethylamin (100 mM) und 4-Dimethylaminopyridin (5 mM) in getrocknetem Acetonitril eingetaucht. Nach der Reaktion wurden die Substrate zunächst zwei Mal in Acetonitril und danach zwei Mal in Methanol gereinigt.

Die ATRP von NIPAM wurde in einer Kaskade von 100 mL Dreihalskolben mit Septum unter Argonatmosphäre durchgeführt. Auf diese Weise konnten mehrere Substrate mit der gleichen Reaktionslösung für unterschiedliche Polymerisationszeiten t beschichtet werden. t lag hierbei zwischen 3 und 20 min für die azidierten

ODS-Monoschichten auf SiO_2/Si und zwischen 3 und 45 min für die MUD-Monoschichten auf Au/Si . Es wurde zunächst eine Reaktionslösung bestehend aus N-Isopropylacrylamid (NIPAM) und N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) in einer Methanol/Wasser Mischung (7:3) angesetzt. Die Lösung wurde 30 min lang mit Argon entgast und anschließend unter starkem Rühren Kupfer(I)bromid (CuBr) im Argonstrom hinzugegeben. Die Konzentration von NIPAM betrug 1.25 mM bei der Beschichtung der azidierten ODS-Monoschichten und 3 mM bei der Beschichtung der MUD-Monoschichten. Das molare Verhältnis von NIPAM/PMDETA/ CuBr betrug 120:4.5:1. Nachdem die Reaktionslösung sich hellgelb gefärbt hatte, wurden jeweils 8 mL der Lösung mit Hilfe einer Spritze zu einem Substrat in einen der Kolben gegeben. Zum Beenden der Polymerisation wurden die Substrate in 10 mL einer Lösung bestehend aus 50 mg Kupfer(II)bromid (CuBr_2) und 125 μL PMDETA in Methanol/Wasser 7:3 getaucht. Zur Reinigung wurden die Substrate zuerst mit jeweils 10 mL einer Lösung von 125 μL PMDETA in Methanol gewaschen um Kupferreste zu entfernen und anschließend mit reinem Methanol gespült. Zum Schluss wurden sie 2 h lang in Methanol getaucht und danach im Argonstrom getrocknet.

3.2.7 Präparation von Phospholipidmultischichten auf SiO_2/Si

Die Präparation der Phospholipidmultischichten auf SiO_2/Si mittels *Spin Coating* wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Mayer an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt [95]. Hierzu wurden $4 \times 4 \text{ mm}^2$ große thermisch oberflächenoxidierte Siliciumsubstrate verwendet, die eine Oxidschichtdicke von etwa 50 nm aufwiesen. Die Substrate wurden zunächst in vier Schritten im Ultraschallbad gereinigt: mit Aceton, Isopropanol, Chloroform und Methanol, gefolgt von mehrfachem Spülen mit entionisiertem Wasser und Trocknen im Argonstrom. Für das *Spin Coating* wurden 5 μL einer Lösung von 1,2-Dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphat (DOPA, 10 mM) in Chloroform mittig auf ein rotierendes Substrat (bei 3000 rpm) pipettiert. Die Rotation wurde nach 30 s gestoppt. Zur Entfernung von Lösungsmittelresten wurden die Substrate 20 h lang in einem Exsikator unter Vakuum gelagert. Danach wurden sie aus dem Exsikator genommen und bis zur Strukturierung für eine Dauer t_0 unter ambienten Bedingungen (d.h. bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-60%) aufbewahrt.

3.3 Charakterisierung

3.3.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Charakterisierung der Substratoberflächen erfolgte hauptsächlich mittels Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM). Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht eine topographische Abbildung der Substratoberfläche mit einer lateralen Auflösung im Nanometerbereich. Hierbei wird zunächst eine auf der Unterseite eines Federbalkens (*Cantilever*) angebrachte Messspitze an die Substratoberfläche herangeführt. Anschließend erfolgt ein zeilenweises Abrastern der zu untersuchenden Oberfläche durch die Messspitze. Hierfür wird die Probe mittels eines Piezo-Scanners relativ zur Spitze bewegt. Die vertikale Auslenkung des Cantilevers lässt sich mit Hilfe eines Laserstrahls registrieren, der auf die Rückseite des Cantilevers gerichtet wird. Von dieser wird er reflektiert und trifft dann auf einen positionssensitiven Photodetektor (siehe Abbildung 3.3).

Neben der Topographie lassen sich mit einem Rasterkraftmikroskop noch weitere Messsignale aufzeichnen. Hierzu gehören im Contact Mode der laterale Reibungskontrast (*Lateral Force Microscopy*, LFM) und im Tapping Mode der Phasen-

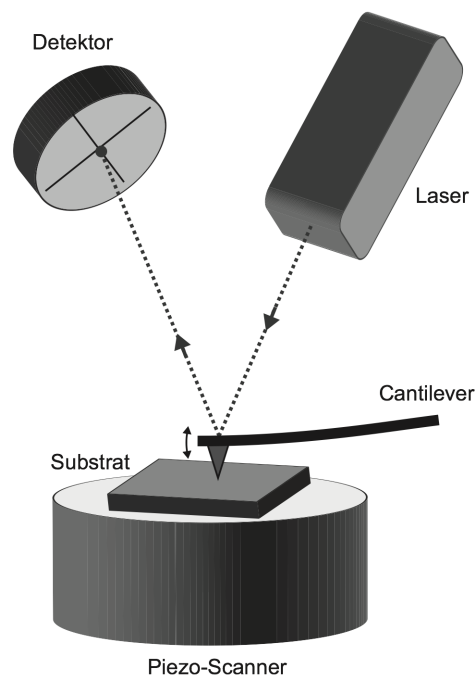


Abbildung 3.3: Allgemeines Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops.

kontrast. Diese zeigen einen Materialkontrast, also z.B. eine veränderte chemische Terminierung auf der Oberfläche an.

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit standen ein Autoprobe CP Research (Veeco) mit einem 100 μm Scanner und ein Multimode Nanoscope IIIa (Veeco) mit einem 10 μm Scanner zur Verfügung. Die Messungen mit dem Autoprobe CP Research wurden sowohl im Contact als auch im Tapping Mode durchgeführt. Hierfür kamen im Contact Mode kommerzielle Siliciumnitridspitzen (OTR8-35, Veeco) mit Federkonstanten von 0.05–0.73 N/m und im Tapping Mode Siliciumspitzen (NSC11/AIBS, MikroMasch) mit Federkonstanten von 3–48 N/m und Resonanzfrequenzen von 60–330 kHz zum Einsatz. Die Auswertung der Abbildungen erfolgte mit dem Programm *Image Processing 2.1* (Veeco). AFM-Messungen mit dem Multimode Nanoscope IIIa wurden im Tapping Mode durchgeführt. Hier wurden kommerzielle Siliciumspitzen (MPP-11100, Veeco) mit einer Federkonstanten von 40 N/m und einer Resonanzfrequenz von 300 kHz verwendet.

3.3.2 Sonstige Methoden

Die Charakterisierung großer Strukturen und die Analyse der zeitlichen Stabilität strukturierter Phospholipidmultischichten erfolgte mittels Lichtmikroskopie. Zum Einsatz kam hierbei ein kommerzielles Auflichtmikroskop BX41 (Olympus). Zur Analyse der zeitlichen Stabilität strukturierter Phospholipidmultischichten in Wasser und zur Untersuchung des Schaltverhaltens von PNIPAM-Strukturen in Wasser wurde ein Immersionsobjektiv (Nikon Fluor 40x/0.80W) genutzt. Das temperaturabhängige Schalten der PNIPAM-Strukturen sowie die Kondensation von Luftfeuchtigkeit auf funktionalisierten Thiolmonoschichten auf Au/Si wurde mit Hilfe eines Peltier-Elements durchgeführt.

Die SAES- (*Scanning Auger Electron Spectroscopy*) und REM- (Rasterelektronenmikroskopie-) Messungen zur Charakterisierung der lokal mit unterschiedlichen Organothiolen beschichteten Au/Si-Substraten erfolgten mit einem PHI 690 (Physical Electronics) am Forschungszentrum caesar in Bonn.

Die Messung von statischen Kontaktwinkeln zur Charakterisierung funktionalisierter Monoschichten wurde mit Hilfe eines Goniometers (OCA 15 plus, Data-physics) durchgeführt.

Die Bestimmung der Dicke von Oxid- und Monoschichten erfolgte mit einem Ellipsometer (ELX-02C, Dr. Riss Ellipsometerbau).

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Strukturierung zweier verschiedener Systeme bestehend aus schwach gebundenen organischen Mono- bzw. Multischichten auf festen Substraten untersucht. Im ersten Kapitel wird die photothermische Strukturierung dieser beiden Systeme, von Organothiolmonoschichten auf Au/Si und von DOPA-Multischichten auf SiO₂/Si, beschrieben. Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit Anwendungsmöglichkeiten strukturierter organischer Monoschichten. Hierfür können z.B. Polymere wie PNIPAM an entsprechend funktionalisierte Strukturen in Monoschichten gebunden werden. Diese Anbindung wird zunächst anhand des bekannten Systems von Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO₂/Si untersucht. Im letzten Teil wird die Funktionalisierung von strukturierten Organothiolmonoschichten auf Au/Si untersucht und die Anbindung von PNIPAM an funktionalisierte Strukturen auf dieses System übertragen.

4.1 Photothermische Strukturierung schwach gebundener Mono- und Multischichten

In diesem Kapitel wird zunächst die direkte Laserstrukturierung von Organothiolmonoschichten auf Au/Si erläutert. Weiterhin wird die Strukturierung von Hexadecanthiolmonoschichten auf Au/Si mit Hilfe thermokinetischer Rechnungen analysiert, mit der kinetische Parameter für diesen Prozess ermittelt werden können. Anschließend wird die Strukturierung von DOPA-Multischichten auf SiO₂/Si beschrieben, sowie die zeitliche Stabilität der erzeugten Strukturen betrachtet.

4.1.1 Strukturierung von Thiolmonoschichten auf Au/Si

Organothiolmonoschichten wurden auf mit einem dünnen Goldfilm (40 nm) beschichteten Si-Substraten präpariert. Zur Herstellung der SAMs und zur späteren Funktionalisierung von strukturierten Bereichen kamen verschiedene Thiomoleküle zum Einsatz: 1-Hexadecanthiol (HDT), 16-Mercaptohexadecansäure (MHDS), 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanthiol (PFDT) und 11-Mercapto-1-undecanol (MUD) (siehe Abbildung 4.1).

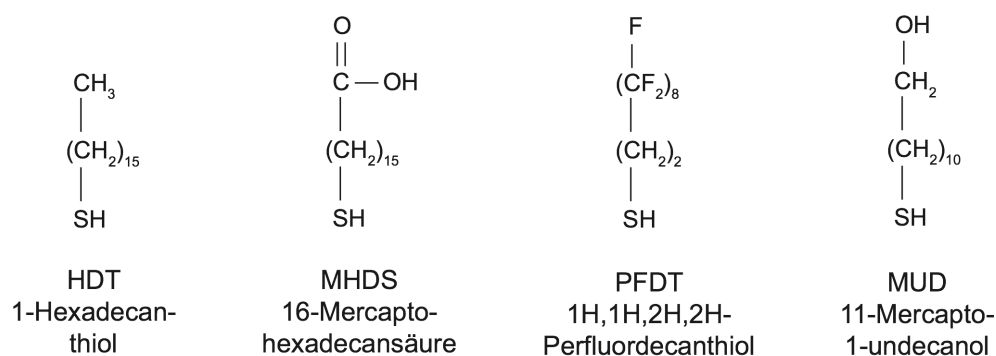


Abbildung 4.1: In dieser Arbeit verwendete Thiolmoleküle zur Präparation von Monoschichten auf Au/Si.

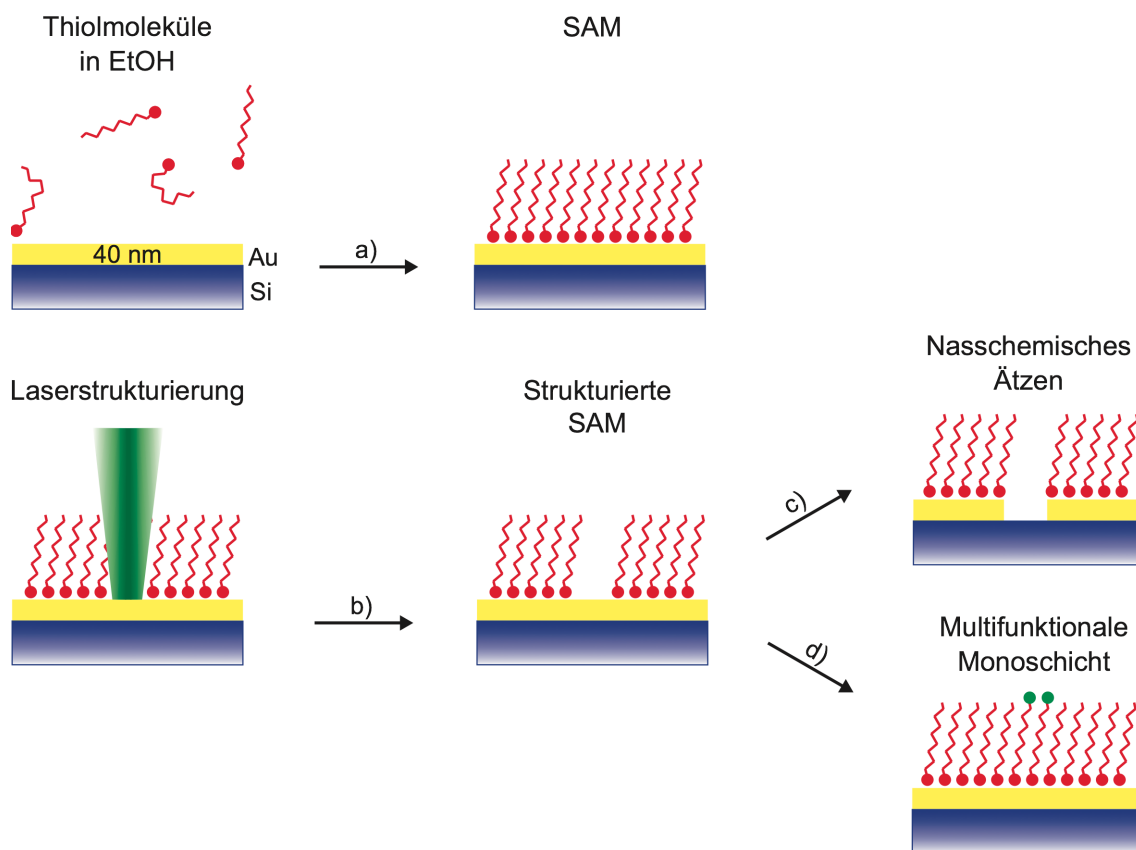


Abbildung 4.2: Schemazeichnung zum experimentellen Ablauf: a) Präparation einer Organothiolmonoschicht auf Au/Si, b) lokale Desorption der Monoschicht durch Laserstrukturierung und anschließend c) Übertragung der Struktur in den Goldfilm durch nasschemisches Ätzen oder d) Funktionalisierung der Struktur durch eine weitere Organothiolmonoschicht.

Vor der Präparation der SAMs wurden die Au/Si-Substrate kurz in einer Piranha-Lösung gereinigt und anschließend durch Eintauchen in eine millimolare Thiollösung über Nacht beschichtet. Den typischen Verlauf der Experimente veranschaulicht Abbildung 4.2. Nach der Beschichtung erfolgte die Laserstrukturierung der Monoschichten mit Hilfe eines fokussierten Ar^+ -Lasers ($\lambda = 514 \text{ nm}$) oder eines fokussierten DPSS-Lasers ($\lambda = 532 \text{ nm}$) im kontinuierlichen Modus zur Erzeugung von Linienmustern oder im gepulsten Modus zur Erzeugung von Punktmustern. Der Laserspotdurchmesser betrug hierbei etwa $2.8 \mu\text{m}$ für den Ar^+ -Laser und $2.5 \mu\text{m}$ für den DPSS-Laser. Falls nicht anders erwähnt, wurde bei diesen Experimenten der Ar^+ -Laser zur Strukturierung verwendet. Nach der Strukturierung wurden die erzeugten Muster entweder mit einem ω -funktionalisierten Alkanthiol beschichtet oder durch nasschemisches Ätzen in einer Ferricyanid/Thiosulfat-Lösung selektiv in den Goldfilm übertragen.

Präparation und Strukturierung von HDT-Monoschichten

In den meisten Experimenten wurde als erste Beschichtung für die Goldoberfläche das Alkanthiol HDT gewählt. Der Wasserkontaktwinkel auf einer HDT-Monoschicht wurde zu ca. 109° bestimmt. Die Charakterisierung der beschichteten und strukturierten Substrate erfolgte mittels Licht- und Rasterkraftmikroskopie. Abbildung 4.3 zeigt eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer typischen, mit einem Linienmuster strukturierten HDT-Monoschicht auf Au/Si. Die Rauheit der polykristallinen Goldoberfläche erschwerte die genaue Ermittlung der Höhe und Breite von Strukturi-

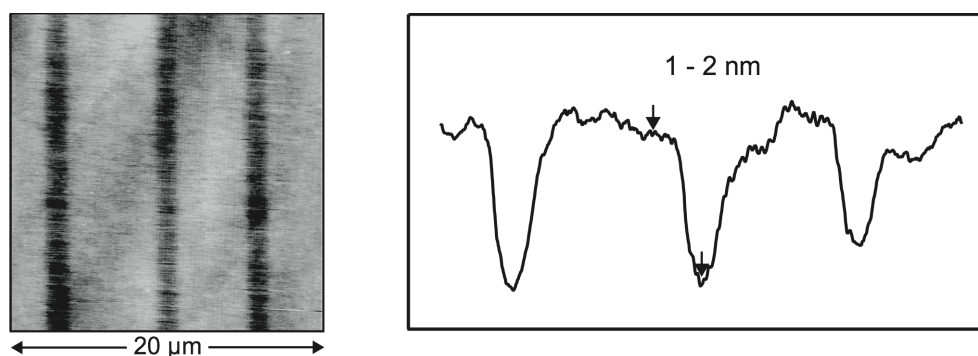


Abbildung 4.3: Topographische AFM-Aufnahme und Höhenprofil einer mit einem Linienmuster strukturierten HDT-Monoschicht auf Au/Si mit $P = 290 \text{ mW}$ und $v = 2, 5$ und 10 mm/s (zunehmend von links nach rechts). Das Höhenprofil wurde über 100 aufeinander folgende horizontale Rasterlinien gemittelt.

ren. Aus dem Höhenprofil in Abbildung 4.3 lässt sich eine Höhe von 1-2 nm für die HDT-Monoschicht ablesen.

Durch nasschemisches Ätzen ließ sich das erzeugte Muster nach der Strukturierung in den Goldfilm übertragen. In Abhängigkeit von der Ätzzeit konnte der Goldfilm hierbei unterschiedlich tief abgetragen werden. Der ca. 40 nm dicke Goldfilm ließ sich in etwa 18 min vollständig entfernen. Abbildung 4.4 zeigt eine AFM-Aufnahme und ein Höhenprofil einer mit Pulsen strukturierten und anschließend geätzten HDT-Monoschicht auf Au/Si. Der Ätzvorgang verläuft selektiv, man sieht, dass die benachbarten Bereiche durch die dichte HDT-Monoschicht geschützt und nicht von der Ätzlösung angegriffen wurden. Die in Abbildung 4.4 dargestellten Löcher besitzen eine Breite von 870 bzw. 460 nm bei halber Tiefe.

Wurden bei der Strukturierung Linien mit sehr kleinen Abständen geschrieben, so blieben schmale Streifen der Monoschicht stehen. Durch Übertragung dieser Muster in den Goldfilm mit Hilfe des Ätzvorgangs entstanden schmale Goldstege (siehe Abbildung 4.5). Diese Goldstege waren bei vollständigem Entfernen des Goldfilms maximal 40 nm hoch und es konnten Stege mit Breiten von nicht mehr als 200 nm erzeugt werden. Bei sehr schmalen Stegen mit einer Breite unter etwa 250 nm nahm die Höhe ab. Diese Goldstege waren nicht frei von Defekten und durch eine sehr raue, offene Struktur gekennzeichnet.

Die Größe der erzeugten Strukturen liegt deutlich unterhalb des Durchmessers des verwendeten Laserspots von etwa 2.8 μm . Auch die Strukturierung von Alkan-

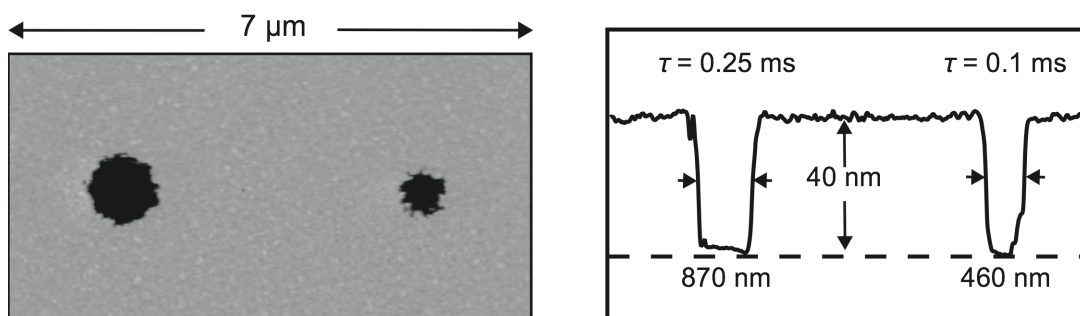


Abbildung 4.4: Topographische AFM-Aufnahme und Höhenprofil einer mit Pulsen strukturierten HDT-Monoschicht mit $P = 218 \text{ mW}$ und $\tau = 0.25$ bzw. 0.1 ms . Nach der Strukturierung wurden die Strukturen durch nasschemisches Ätzen in den Goldfilm übertragen. Die gestrichelte Linie im Höhenprofil markiert die Oberfläche des Siliciumsubstrats.

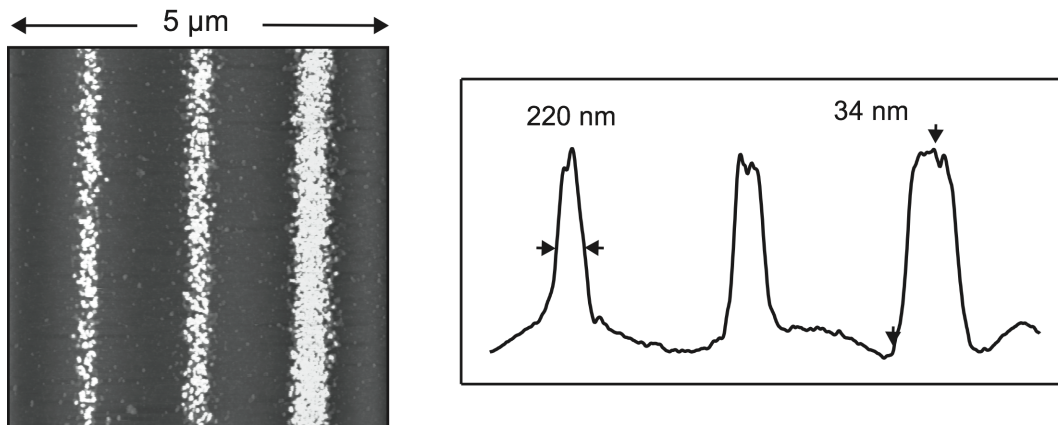


Abbildung 4.5: AFM-Aufnahme und Höhenprofil (über 100 aufeinander folgende horizontale Rasterlinien gemittelt) einer mit einem Linienmuster strukturierten und anschließend geätzten HDT-Monoschicht. Die Abstände der Linien (dunkle Bereiche) wurden zur Herstellung schmaler Goldstege (helle Bereiche) sehr klein gewählt.

thiolen auf Au/Si scheint also (wie die Strukturierung von Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si) stark nichtlinear von der Laserleistung abzuhängen, obwohl die Thiolschicht vergleichsweise schwach an den Goldfilm gebunden ist. Um dieses Ergebnis weiter zu untersuchen, wurden HDT-Monoschichten systematisch mit einzelnen Pulsen verschiedener Pulslänge τ bei verschiedenen Laserleistungen P strukturiert, charakterisiert und eine thermokinetische Analyse der ermittelten Daten durchgeführt.

Thermokinetische Analyse der Strukturierung von HDT-Monoschichten

Für die thermokinetische Analyse wurden HDT-Monoschichten mit einer Laserleistung zwischen 160 und 280 mW und einer Pulslänge zwischen 50 µs und 50 ms strukturiert und anschließend geätzt. Das Ätzen resultiert in einem erhöhten Topographieunterschied zwischen den Strukturen und den umliegenden Bereichen und erleichterte so die anschließende Charakterisierung mittels AFM. In Abbildung 4.6 sieht man zwei AFM-Aufnahmen von Punktmustern, die bei einer Leistung von 278 bzw. 198 mW und abnehmender Pulslänge erzeugt wurden.

Generell ließen sich Löcher mit einem Durchmesser von 2.4 µm bis ca. 250 nm erzeugen (siehe auch Abbildung 4.7). Die Breite der kleinsten Strukturen liegt also nicht nur eine Größenordnung unter dem Durchmesser des Laserspots, sie ist auch

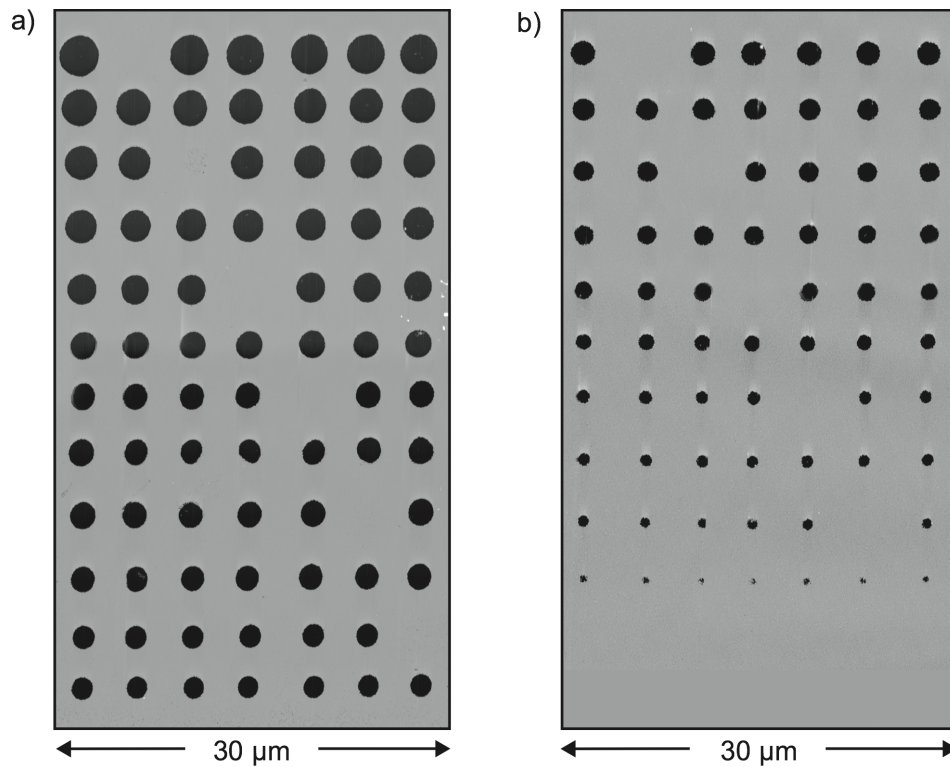


Abbildung 4.6: AFM-Aufnahmen einer mit Pulsen strukturierten und anschließend geätzten HDT-Monoschicht mit a) $P = 278 \text{ mW}$, b) $P = 198 \text{ mW}$ und τ zwischen 50 µs (untere Reihen) und 50 ms (obere Reihen). Die Löcher in einer Reihe wurden jeweils bei konstanten Parametern hergestellt. Die ausgelassenen Strukturen im Muster dienen der einfachen Zuordnung der Lochreihen zu den Strukturierungsparametern.

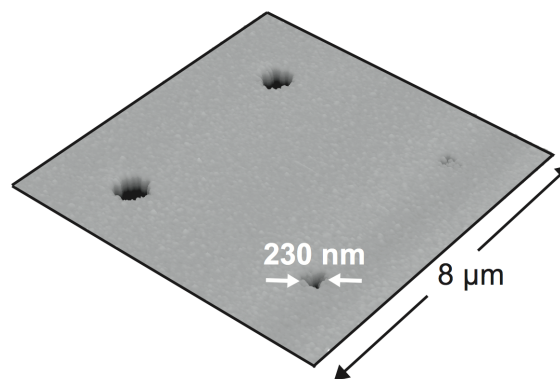


Abbildung 4.7: 3D-Darstellung der Topographie kleiner Löcher erzeugt bei $P = 198 \text{ mW}$ und $\tau = 0.5 \text{ ms}$ (obere Reihe) bzw. $\tau = 0.25 \text{ ms}$ (untere Reihe).

kleiner als die verwendete Wellenlänge des Laserlichts. Weiterhin sind diese Strukturen um etwa zwei Größenordnungen kleiner als die von Shadnam et al. durch LBL erzeugten Strukturen [114]. Das Diagramm in Abbildung 4.8 veranschaulicht die Abhängigkeit der Lochdurchmesser von der Pulslänge für verschiedene Laserleistungen. Die Durchmesser nehmen mit steigender Laserleistung und Pulslänge zu. Bei der Verwendung von sehr hohen Leistungen wurde das Substrat angeschmolzen, bei der Verwendung von kurzen Pulsen bei kleinen Leistungen brach die Strukturierung ab.

Mit Hilfe des photothermischen Modells können nun, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, stationäre Temperaturprofile für die zur Strukturierung verwendeten Laserleistungen berechnet werden. Der einzige Unterschied bei dieser Rechnung ist das verwendete Substrat, die organische Monoschicht wurde hier nicht wie zuvor auf SiO_2/Si angebunden, sondern auf Au/Si . Die Eindringtiefe des Laserstrahls in den 40 nm dicken Goldfilm beträgt bei einer Wellenlänge von 514 nm etwa 22 nm [120]. Das bedeutet, dass das Licht hier vollständig in dem dünnen Goldfilm absor-

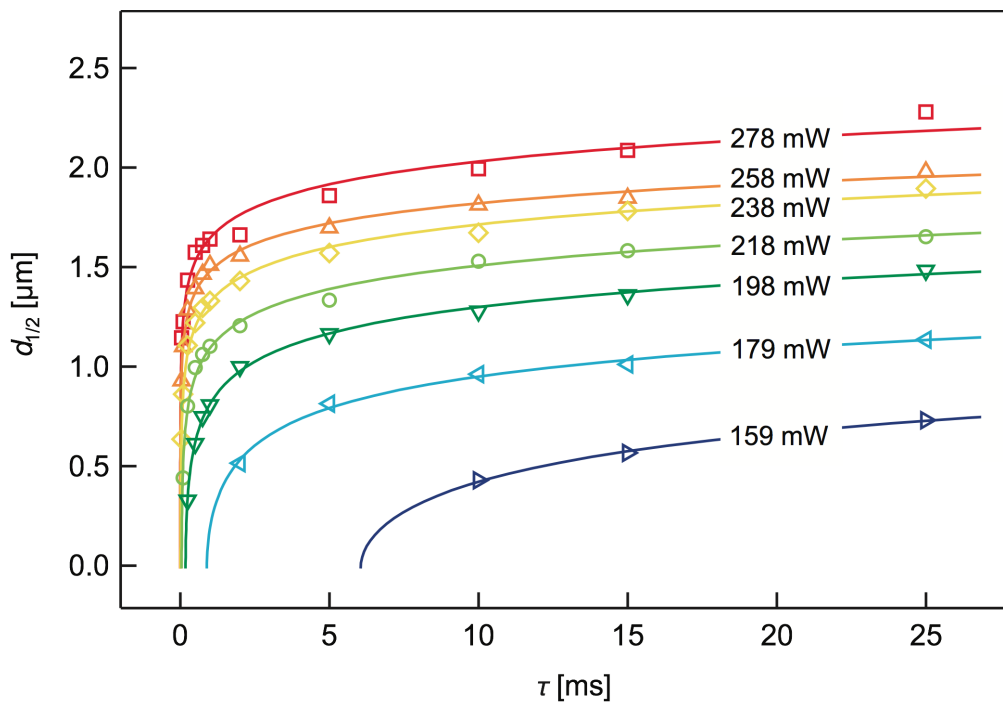


Abbildung 4.8: Abhängigkeit des Strukturdurchmessers $d_{1/2}$ bei halber Tiefe von der Laserleistung P und der Pulslänge τ . Die Linien dienen der Orientierung.

biert wurde, während die Wärmeleitung durch das Siliciumsubstrat dominiert wurde. Die Temperaturprofile konnten daher nach den Gleichungen 2.6 bis 2.8 (siehe Kapitel 2.3.2) berechnet werden (siehe Abbildung 4.9). Dabei wurden folgende Parameter verwendet: $T_0 = 300$ K, $T_K = 99$ K, $\omega_{2e} = 1.4$ μm , $\kappa = 1.48$ $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ für Silicium und die experimentell ermittelte Reflektivität $R = 0.62$ für die mit Gold beschichteten Substrate. Die Temperaturmaxima in Abbildung 4.9 liegen zwischen 450 und 650 K, also in einem Temperaturbereich, in dem die thermische Desorption von Thiolmolekülen stattfindet [60,118,121].

Die lokale Belichtungszeit τ_l (die bei der Strukturierung mit Pulsen gleich der Pulslänge ist) entspricht, wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, am Rand einer Struktur der Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ der initiierten Reaktion. Mit Hilfe der berechneten Temperaturprofile kann jedem Datenpunkt aus Abbildung 4.8 eine Temperatur am Rand der jeweiligen Struktur zugewiesen werden. Mit den Halbwertszeiten und den korrespondierenden Temperaturen wurde eine Arrhenius-Auftragung auf der Basis von Gleichung 2.9 angefertigt (siehe Abbildung 4.10). Man kann erkennen, dass die Punkte der einzelnen Datensätze fast auf einer Gerade zusammenfallen. Es ist aller-

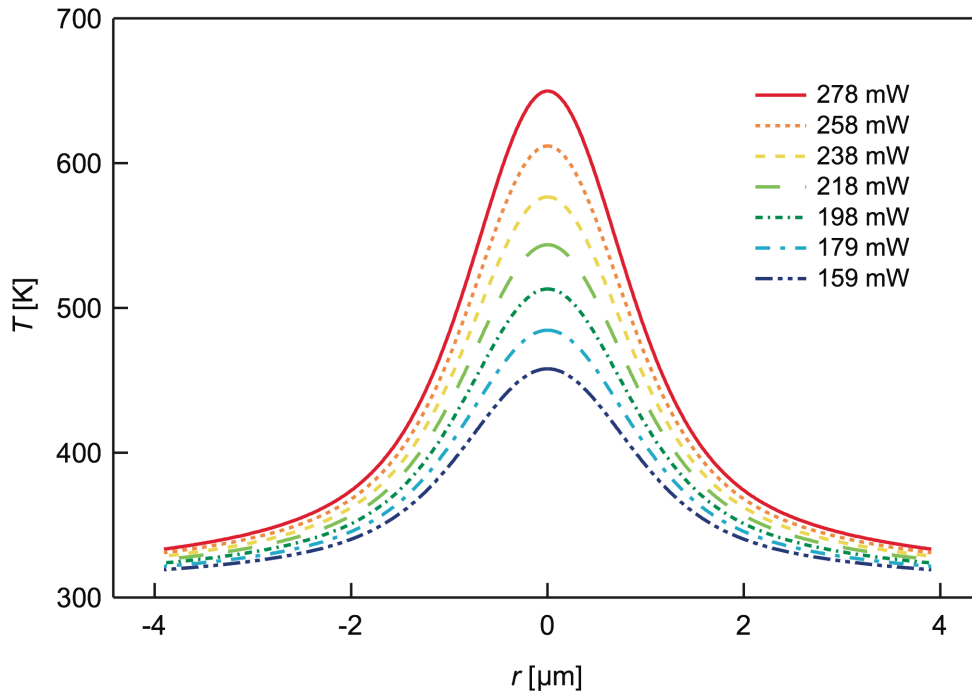


Abbildung 4.9: Stationäre Temperaturprofile für die zur Strukturierung von HDT-Monoschichten verwendeten Laserleistungen P .

dings eine leichte Verschiebung der Datensätze zu höheren Temperaturen für zunehmende Leistungen zu beobachten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die temperaturabhängigen optischen und thermischen Parameter nicht vollständig in der Berechnung der Temperaturprofile berücksichtigt wurden [117]. Daher wurde für die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des präexponentiellen Faktors A nicht eine Ausgleichsgerade für alle Punkte ermittelt, sondern für jeden Datensatz eine. Mit Hilfe der einzelnen Ausgleichsgeraden wurden dann je eine Aktivierungsenergie und ein präexponentieller Faktor pro Datensatz bestimmt. Aus diesen Werten wurden schließlich gewichtete Mittel für E_A und A berechnet. Als Gewicht wurde hierbei die Anzahl der Punkte pro Datensatz gewählt. Daraus ergab sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 145 \pm 7$ kJ/mol und ein präexponentieller Faktor von $A = 10^{-18.2 \pm 0.8}$ s für die Strukturierung von HDT auf Au/Si mit anschließendem Ätzen. Die Fehlergrenzen berücksichtigen hierbei nur die statistische Streuung der Daten, zusätzliche experimentelle Fehler ergeben sich aus der Messung der Laserleistungen und des Laserspotdurchmessers. Die Ausgleichsgeraden für die einzelnen

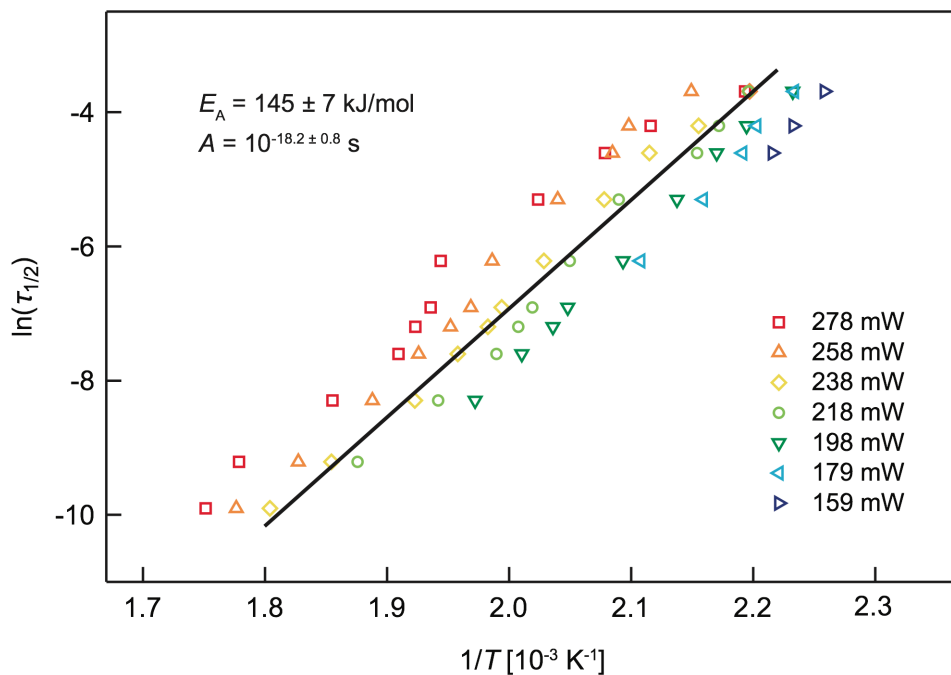


Abbildung 4.10: Arrhenius-Diagramm für die Strukturierung von HDT auf Au/Si, basierend auf den Daten aus Abb. 4.8 und Abb. 4.9. Die eingezeichnete Gerade basiert auf den Mittelwerten für E_A und A , die mit Hilfe der Ausgleichsgeraden der einzelnen Datensätze ermittelt wurden.

Datensätze sind in Abbildung 4.10 nicht dargestellt, die dort eingezeichnete Gerade wurde mit Hilfe der gewichteten Mittelwerte von E_A und A berechnet.

Die ermittelten Werte für E_A und A stimmen mit den Ergebnissen von Studien zur Kinetik der thermischen Desorption von Alkanthiolen auf Goldoberflächen überein, die normalerweise als zweistufiger Mechanismus beschrieben wird [60,118,121]. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben bilden Hexanthiolmoleküle bei einer Bedeckung von > 0.4 ML nach Kondoh et al. auf einer Au(111)-Oberfläche eine dicht gepackte Phase, in der die Moleküle aufrecht auf der Oberfläche stehen. Die Desorption aus dieser Phase erfolgt bimolekular mit den kinetischen Parametern $E_A = 126 \pm 8$ kJ/mol und $\nu = 10^{-1 \pm 1}$ cm²s⁻¹. Bei einer Bedeckung von < 0.4 ML desorbieren die Thiole unimolekular als Thiolradikale aus einer flachliegenden Konformation mit $E_A = 167 \pm 21$ kJ/mol und $\nu = 10^{17 \pm 2}$ s⁻¹ [60]. Die Breite der in dieser Arbeit erzeugten und geätzten Strukturen wird wahrscheinlich von der Desorptionskinetik bei hoher Bedeckung bestimmt, da der Ätzprozess schon bei Bedeckungen über 0.4 ML einsetzen sollte. Die Aktivierungsenergie von 145 ± 7 kJ/mol liegt allerdings sowohl nahe der Parameter der hohen als auch der niedrigen Bedeckung. Ähnlich verhält es sich mit dem präexponentiellen Faktor $A = 10^{-18.2 \pm 0.8}$ s. Bei der Annahme einer Oberflächenbedeckung von $\theta_0 = 4.6 \cdot 10^{14}$ cm⁻² [118] können Frequenzfaktoren von $\nu = 10^{18 \pm 0.8}$ s⁻¹ und $\nu = 10^{3.3 \pm 0.4}$ cm²s⁻¹ für eine Reaktion erster bzw. zweiter Ordnung berechnet werden. Allerdings könnte der Strukturierungsprozess auch einer anderen Kinetik folgen als der, die in normalen Thermodesorptionsstudien beobachtet wird, da die schnelle laserinduzierte Desorption oft neue Reaktionswege öffnet [122,123].

Zusätzlich wurde auch für die Strukturierung von MHDS-Monoschichten auf Au/Si eine thermokinetische Analyse durchgeführt. MHDS-Monoschichten wurden nasschemisch präpariert und analog zu den Experimenten mit HDT-Monoschichten bei verschiedenen Laserleistungen und Pulslängen strukturiert und anschließend geätzt. Die Arrhenius-Auswertung ergab einen ähnlichen Wert für die Aktivierungsenergie der Strukturierung, was darauf schließen lässt, dass der Desorptionsmechanismus nicht von der terminalen Gruppe des verwendeten Thiols abhängt (siehe Anhang, Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2).

Wie schon bei der Strukturierung von ODS auf SiO₂/Si (Kapitel 2.3.3, Abbildung 2.18), ist es auch bei der Strukturierung von Thiolmonoschichten auf Au/Si anschaulich, das Profil der Laserintensität und das korrespondierende Temperaturprofil mit

der lateralen Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf der Substratoberfläche zu vergleichen. Zur vereinfachten Darstellung sind in Abbildung 4.11

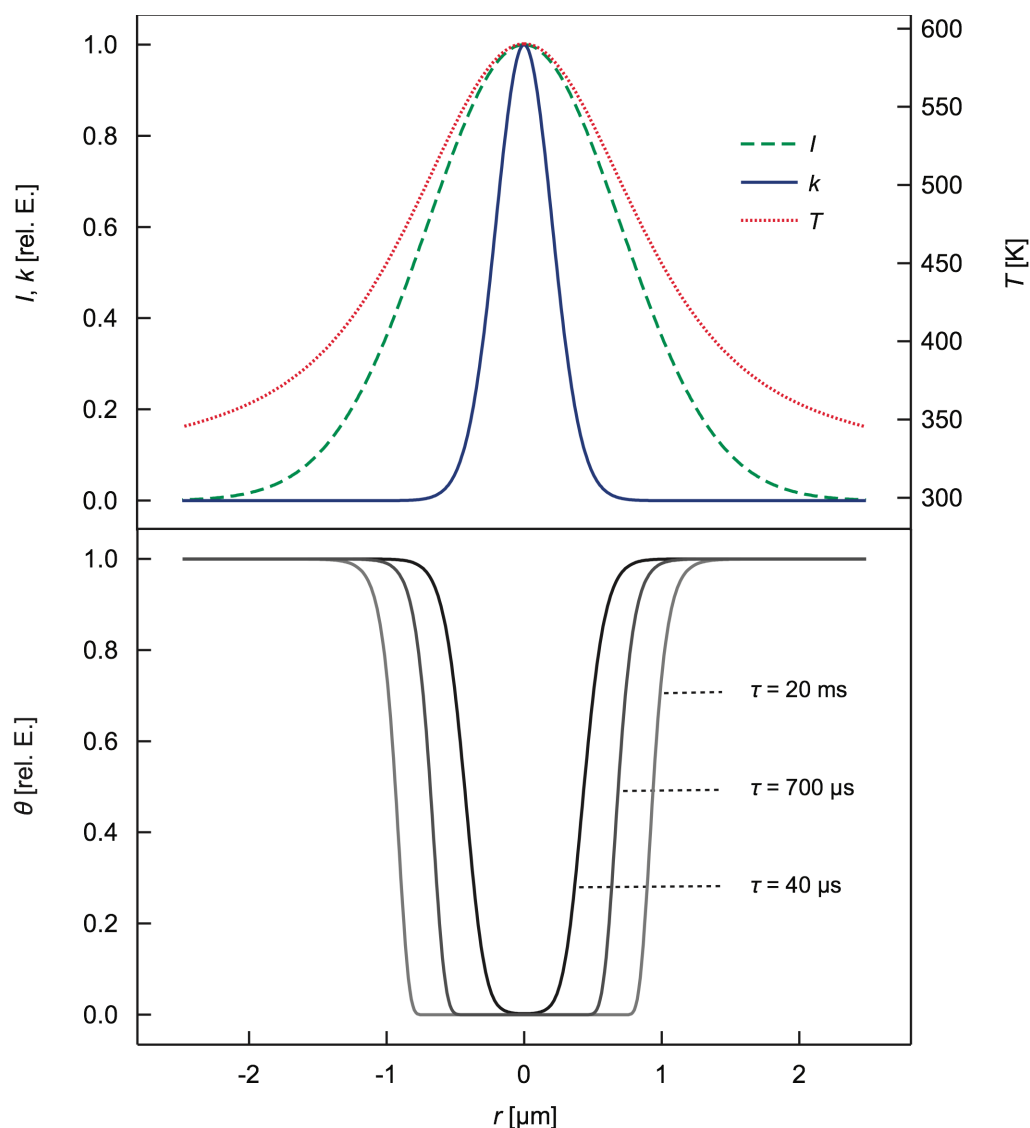


Abbildung 4.11: Profile der Laserintensität I , der Temperatur auf der Substratoberfläche T für eine Leistung von $P = 238 \text{ mW}$ und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k sowie Oberflächenbedeckung θ der Monoschicht bei verschiedenen Pulslängen τ . Die Profile wurden mit Hilfe der Gleichungen 2.6 bis 2.8 und 2.10 unter Annahme einer Reaktionskinetik erster Ordnung mit den Parametern $T_0 = 300 \text{ K}$, $T_K = 99 \text{ K}$, $\omega_{2e} = 1.4 \mu\text{m}$, $\kappa = 1.48 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $R = 0.62$ sowie der durch thermokinetische Analyse ermittelten Parameter $E_A = 145 \text{ kJ/mol}$ und $\nu = 10^{18} \text{ s}^{-1}$ berechnet.

hierzu skalierte Profile der Intensität und der Geschwindigkeitskonstanten gezeigt. Wie schon bei der Strukturierung von ODS sind in der Nähe des Zentrums des Laserspots die Profile der Intensität des Lasers und der berechneten Temperatur fast identisch. Das Profil der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dagegen ist auch hier viel schmaler. Das nichtlineare Verhalten bei der Strukturierung von Thiolmonoschichten auf Au/Si macht es möglich, Strukturen mit Breiten zu erzeugen, die deutlich unterhalb des verwendeten Laserspotdurchmessers liegen. Abbildung 4.11 zeigt weiterhin die Bedeckung der Substratoberfläche mit Thiolmolekülen in Abhängigkeit vom Abstand vom Zentrum des Laserspots nach der Strukturierung mit verschiedenen Pulslängen. Der lokale Bedeckungsgrad wurde hierbei nach $\theta = \exp(-k\tau)$ berechnet. Man sieht, dass die Breite der erzeugten Strukturen bei einer konstanten Laserleistung mit der Pulslänge abnimmt. Bei kurzen Pulsen (und damit kurzen Reaktionszeiten) findet die Desorption der Thiolmoleküle nur im Zentrum des Laserspots statt, wo ausreichend hohe Temperaturen und Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden. Bei konstanter Pulslänge nimmt die Strukturbreite mit der Leistung ab, da die Temperaturprofile schmaler werden (siehe auch Abbildung 4.9).

Die photothermische Strukturierung von HDT-Monoschichten auf Au/Si ergibt also trotz der vergleichsweise niedrigen Aktivierungsenergie recht kleine Strukturen. Bei einem Laserspotdurchmesser von 2.8 μm konnten Strukturen mit Breiten von nicht mehr als 250 nm erzeugt werden. Dieses Ergebnis ist annähernd so gut wie das für die Strukturierung von Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si (Strukturbreiten von 200 nm), obwohl die Aktivierungsenergie für diesen Prozess fast drei Mal so groß ist (ca. 425 kJ/mol) [35].

In einer weiteren Versuchsreihe wurden HDT-Monoschichten auf Au/Si im Ultrahochvakuum (UHV) strukturiert. Mit Hilfe des in Kapitel 3.1 beschriebenen Aufbaus wurden auch hier mit Pulsen Punktmuster erzeugt und diese nach der Strukturierung nasschemisch geätzt. Der fokussierte Spotdurchmesser des verwendeten Ar^+ -Lasers betrug hierbei etwa 12 μm und die verwendete Wellenlänge 514 nm. Durch Variation der Laserleistung und der Pulslänge konnten Löcher mit Durchmessern zwischen 2.8 und 10 μm erzeugt werden, die auch hier unter dem Durchmesser des verwendeten Laserspots liegen (siehe Anhang, Abbildung 6.3). Eine thermokinetische Analyse der ermittelten Daten ergab $E_A = 146 \pm 6 \text{ kJ/mol}$ und $A = 10^{-19.2 \pm 0.7} \text{ s}$ für die kinetischen Parameter (Arrhenius-Diagramm siehe Anhang, Abbildung 6.4). Diese Werte stimmen gut mit den zuvor ermittelten kinetischen Parametern für die

Strukturierung von HDT auf Au/Si an Luft überein. Dieses Ergebnis unterstützt weiter die Annahme eines photothermischen Desorptionsprozesses für die Strukturierung, da der Einfluss von Sauerstoff und Wasser, die z.B. bei einer Photooxidation eine Rolle spielen könnten, ausgeschlossen werden kann.

Um kleine Strukturen herstellen zu können, muss das Profil der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Vergleich zu dem durch die Strukturierung erzeugten Temperaturprofil auf der Substratoberfläche sehr schmal sein. Dies kann aufgrund des Arrhenius-Terms entweder durch eine hohe Aktivierungsenergie der initiierten Reaktion erreicht werden oder durch niedrige Temperaturen während der Strukturierung, die die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzen. Daher wurden HDT-Monoschichten mit dem Ziel, noch kleinere Strukturen zu erzeugen, bei tiefen Temperaturen im UHV strukturiert. Hierfür wurde das Substrat mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf ca. 114 K abgekühlt. Allerdings konnten so Strukturen nur bei sehr hohen Leistungen bis zu 1850 mW und sehr langen Belichtungszeiten über 100 ms präpariert werden (siehe Anhang, Abbildung 6.5). Zu beachten ist hierbei, dass die maximale Ausgangsleistung des Lasers etwa 2150 mW betrug (die maximale auf der Probe einfallende Leistung betrug 1850 mW). Die minimale Strukturgröße lag bei diesen Experimenten bei ca. 2 μm . Dieses Ergebnis liegt nicht weit unter dem der Strukturierung von HDT auf Au/Si im UHV bei Raumtemperatur.

4.1.2 Strukturierung Substrat-gestützter Phospholipidmultischichten auf SiO_2/Si

Zur Untersuchung eines zweiten schwach gebundenen Systems wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Mayer der Universität Duisburg-Essen Phospholipidmultischichten auf SiO_2/Si mittels *Spin Coating* hergestellt. Hierfür wurden die bekannten und oft verwendeten Moleküle 1,2-Dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholin (DOPC) und 1,2-Dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphat (DOPA) verwendet [21,22, 95,124,125]. Im Folgenden wird näher auf die Ergebnisse der Strukturierung von DOPA-Multischichten auf SiO_2/Si eingegangen, die Strukturierung von DOPC-Multischichten ergab sehr ähnliche Ergebnisse. Zur Herstellung der DOPA-Multischichten wurde eine verdünnte Lösung von 1,2-Dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphat auf ein rotierendes Siliciumsubstrat, dessen Oberfläche zuvor thermisch oxidiert wurde, getropft. Während des Verdampfens des Lösungsmittels bildet sich dabei eine definierte Multischicht aus, die aus einer Abfolge von Doppellagen besteht. Die Anzahl der Doppellagen ließ sich über die Konzentration der DOPA-Lösung beeinflussen.

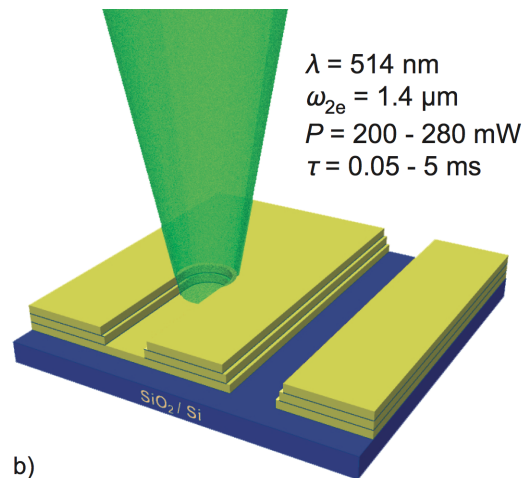
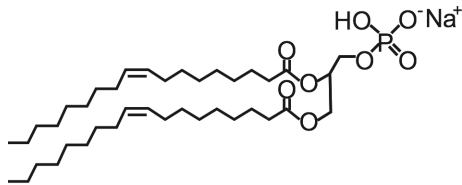


Abbildung 4.12: a) Molekulare Struktur von DOPA und b) schematische Darstellung der Laserstrukturierung von Phospholipidmultischichten sowie dazu verwendete Parameter.

Für die hier beschriebenen Experimente wurden Multischichten bestehend aus 10-48 Doppellagen präpariert. Abbildung 4.12 zeigt die molekulare Struktur des verwendeten Phospholipids DOPA und eine schematische Darstellung der anschließenden Laserstrukturierung von Phospholipidmultischichten. Zur Charakterisierung der Schichten und der erzeugten Strukturen wurde Rasterkraft- und Lichtmikroskopie verwendet. Die AFM-Bilder wurden hierbei im Tapping Mode aufgenom-

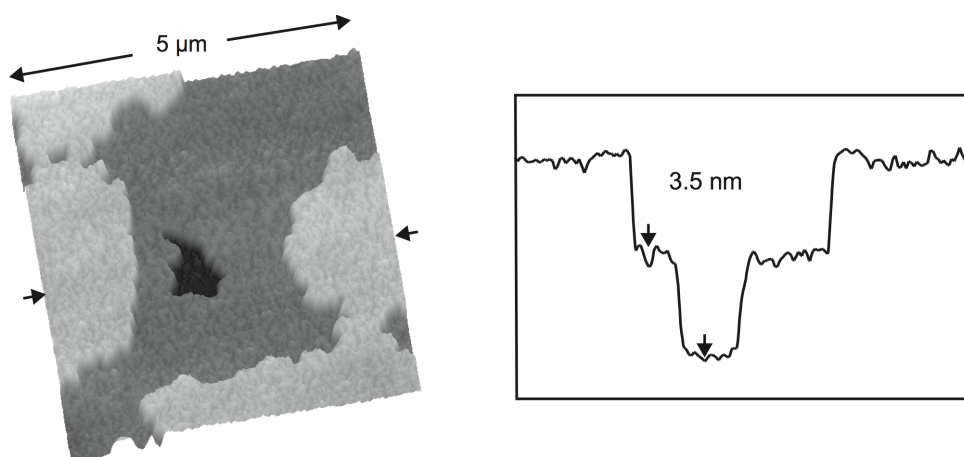


Abbildung 4.13: Terrassenstruktur einer DOPA-Multischicht: 3D-Darstellung einer topographischen AFM-Aufnahme und Höhenprofil.

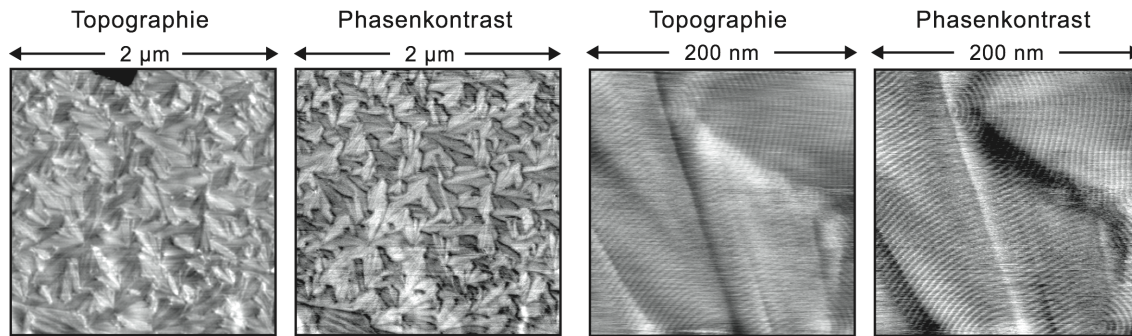


Abbildung 4.14: Feinstruktur der Terrassenoberfläche aus Abbildung 4.13: Topographie- und Phasenkontrastaufnahmen. Die Wellenstruktur weist eine Periodizität von etwa 4.2 nm auf.

men, um Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der weichen Probenoberfläche zu minimieren. Die topographische AFM-Aufnahme in Abbildung 4.13 stellt die typische Terrassenstruktur der Multischicht mit Stufenhöhen von etwa 3.5 nm dar.

Abbildung 4.14 veranschaulicht die komplexe Struktur dieser Terrassen, die bei einer höheren Auflösung sichtbar wird. Die Terrassen bestehen aus noch kleineren Domänen, die eine gewellte Feinstruktur mit einer Periodizität von etwa 4.2 nm aufweisen. Das Auftreten der Terrassen- und Feinstruktur deutet auf die Bildung eines hoch geordneten Films hin [126]. Die gewellte Struktur einer Phospholipidmembran ist im Allgemeinen Merkmal eines Zwischenstadiums zwischen der Gelphase und der fluiden Phase [127-129].

Laserstrukturierung von DOPA-Multischichten

Die Strukturierung der Phospholipidmultischichten erfolgte mit einem fokussierten Ar^+ -Laser mit einer Wellenlänge von 514 nm und einem Spotdurchmesser von etwa 2.8 µm. Auch hier wurden sowohl Linienmuster im kontinuierlichen Modus als auch Punktmuster im gepulsten Modus erzeugt. Die verwendete Leistung lag zwischen 200 und 280 mW. Bei diesen Leistungen können bei der Strukturierung Temperaturen von über 1000 K auf der Substratoberfläche erreicht werden, die zur thermischen Desorption der Phospholipidmoleküle führen. Dies sieht man in der AFM-Aufnahme einer strukturierten DOPA-Multischicht in Abbildung 4.15. Man kann erkennen, dass die Terrassenstruktur der Multischicht in den angrenzenden Bereichen trotz der Temperaturerhöhung unverändert bleibt. Auch die Feinstruktur bleibt

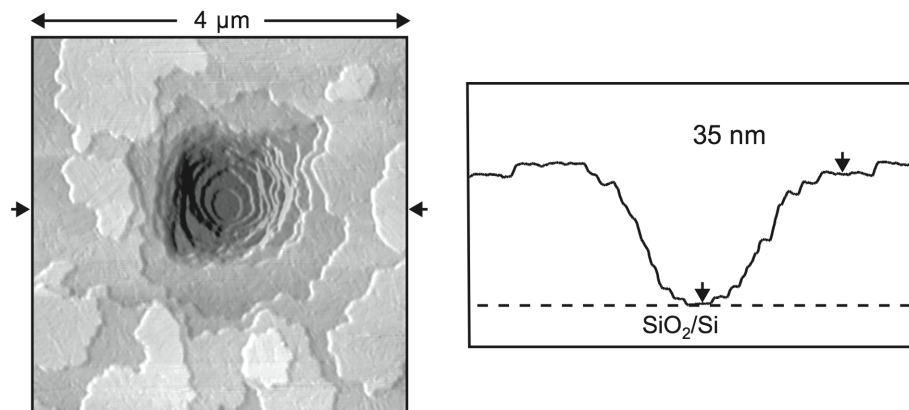


Abbildung 4.15: Topographieaufnahme und Höhenprofil einer mit einem Puls strukturierten DOPA-Multischicht. Der Kontrast der Terrassenkanten wurde hier zur besseren Darstellung der Multilagenstruktur verstärkt.

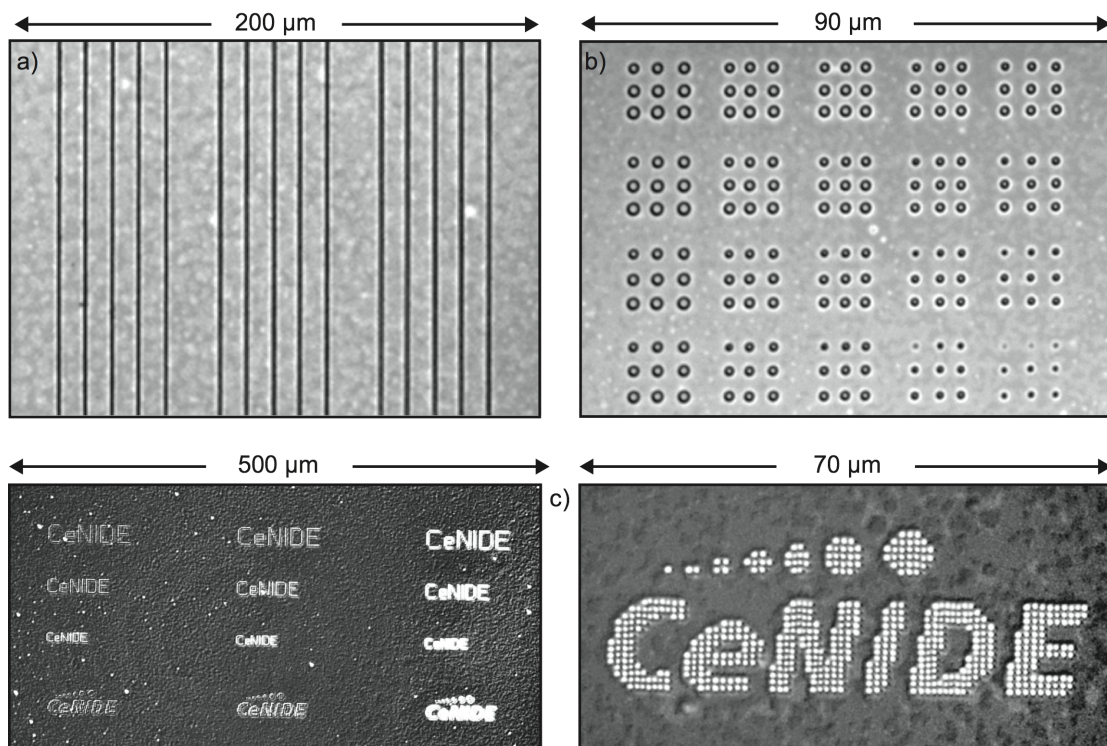


Abbildung 4.16: Lichtmikroskopische Aufnahmen von großflächigen Strukturen in DOPA-Multischichten. a) Linienmuster mit $P = 230\text{--}250\text{ mW}$ und $v = 2\text{ mm/s}$, b) Punktmuster mit $P = 240\text{--}270\text{ mW}$, $\tau = 0.05\text{--}5\text{ ms}$ und Pulsanzahl $N = 1\text{--}9$ sowie c) CeNIDE-Punktmuster bei verschiedenen Leistungen.

erhalten. Die Dicke der Multischicht beträgt hier 35 nm, sie besteht also aus einem Stapel von zehn Doppellagen, da eine Doppellage DOPA etwa 3.5 nm dick ist.

Mit Hilfe des einfachen experimentellen Strukturierungsaufbaus lassen sich, wie Abbildung 4.16 noch einmal veranschaulicht, viele verschiedene Muster flexibel herstellen. Im kontinuierlichen Modus können Linienmuster geschrieben werden, durch Unterbrechung des Laserstrahls können mit Hilfe von Pulsen Punktmuster erzeugt werden und auch die Pulsanzahl N kann variiert werden. Diese Optionen bieten eine große Fülle von Möglichkeiten bei der Mustergestaltung.

Abbildung 4.17 zeigt typische Löcher die bei einer Leistung von 205 mW und verschiedenen Pulslängen angefertigt wurden. Die Strukturen werden mit zunehmender Pulslänge größer und der Phospholipidfilm wird bei langen Pulsen vollständig abgetragen. Bei bestimmten Parametern wie z.B. kurzen Pulsen ist aller-

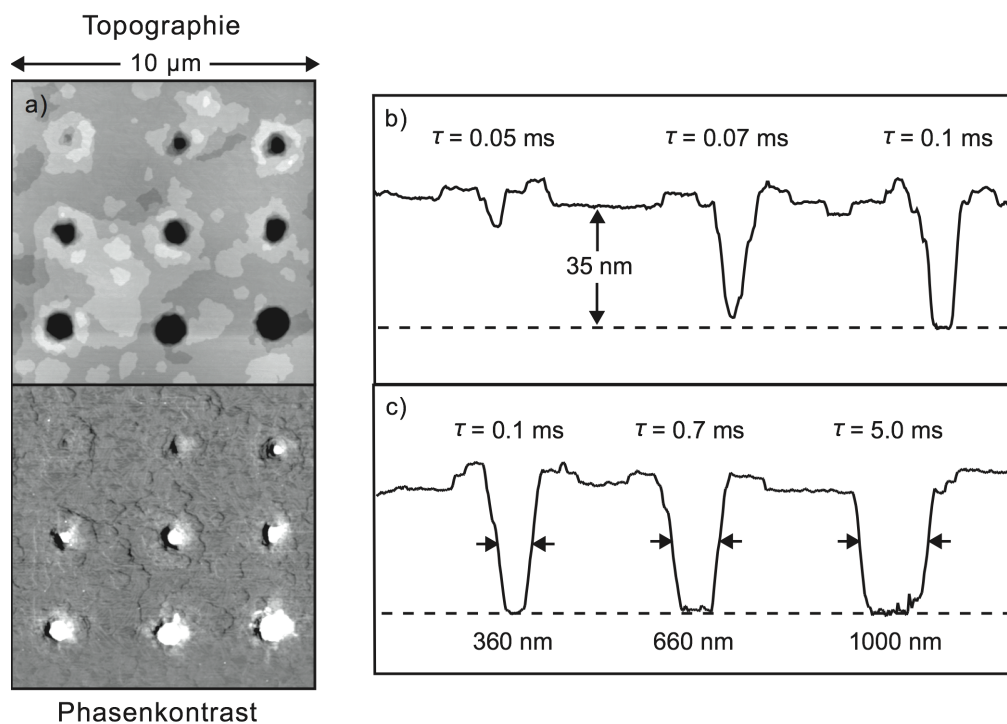


Abbildung 4.17: Mit einzelnen Pulsen strukturierte DOPA-Multischicht bei $P = 205$ mW und variierender Pulslänge τ von 0.05 bis 5 ms. a) Topographie- und Phasenkontrastaufnahme, b) Höhenprofil durch die Löcher der oberen Reihe und c) Höhenprofil durch die Löcher der rechten Spalte. Die gestrichelten Linien in den Höhenprofilen markieren jeweils die Substratoberfläche.

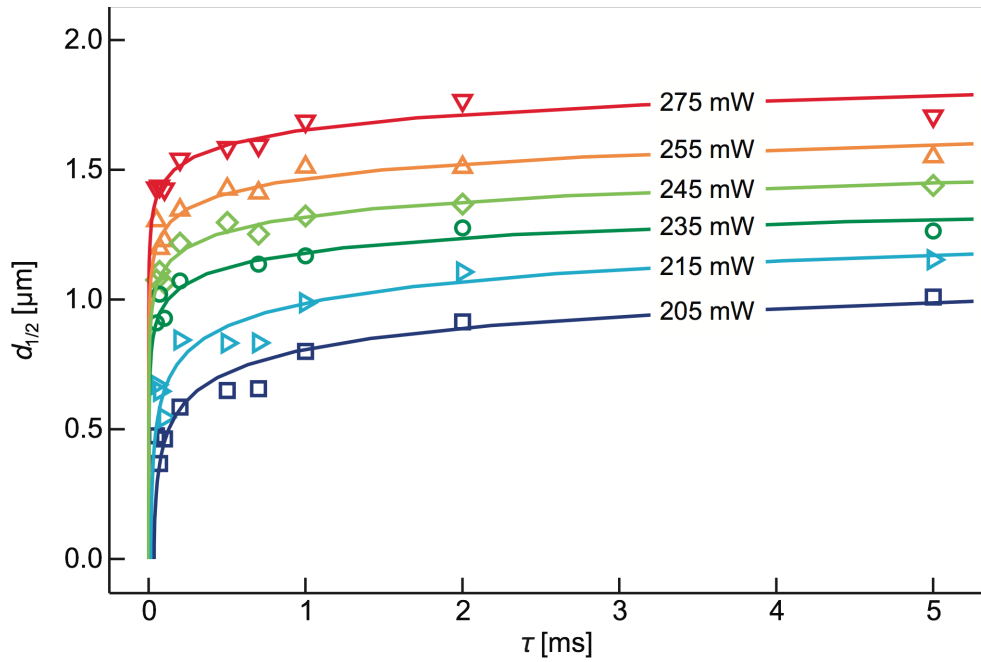


Abbildung 4.18: Strukturierung einer DOPA-Multischicht auf SiO₂/Si: Abhängigkeit der Durchmesser vollständig abgetragener Strukturen von der Laserleistung und der Pulslänge. Die Breite der Löcher wurde bei halber Höhe ermittelt, die Linien dienen der Orientierung.

dings auch ein partieller Abtrag der Multischicht möglich. Dies kann man vor allem in der Phasenkontrastaufnahme erkennen, in der die Lipidlagen und die freie Silicioxidoberfläche aufgrund ihres Kontrastes gut voneinander unterscheidbar sind.

Die Abhängigkeit der Durchmesser vollständig abgetragener Strukturen von der Laserleistung P und der Pulslänge τ ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Laserstrukturierung ermöglichte die Herstellung von Löchern mit Durchmessern von 1.8 μm bis 400 nm, gemessen bei halber Höhe. Die Öffnung der untersten Phospholipiddoppellage war im Durchschnitt noch um etwa 150 nm kleiner. Abbildung 4.19 zeigt hierzu die Differenz der Lochdurchmesser Δd_L (gemessen bei halber Höhe $d_{1/2}$ und auf der Substratoberfläche d_u) in Abhängigkeit von der Pulslänge und der Leistung. Unabhängig von P und τ lag Δd_L meistens zwischen 100 und 200 nm.

Die Herstellung von Löchern mit Durchmessern d_u bis zu 300 nm ist in Anbetracht der vergleichsweise schwachen Bindungen in den DOPA-Multischichten bemerkenswert. Es scheint, als sei auch die Desorption von Phospholipidmolekülen stark nichtlinear abhängig vom Strukturierungsprozess, obwohl hier die Aktivie-

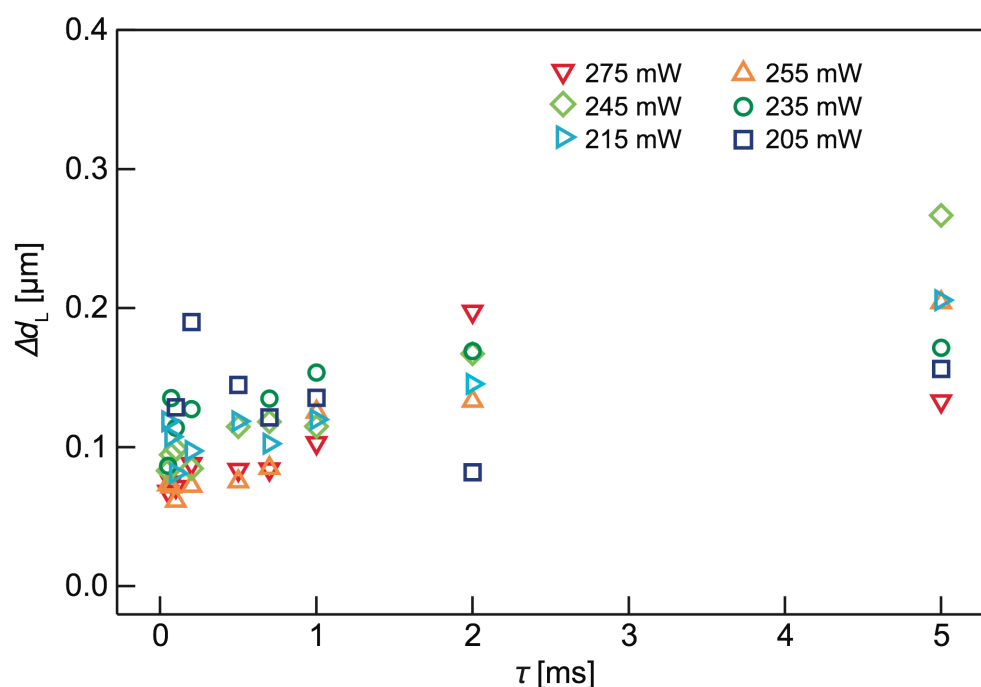


Abbildung 4.19: Strukturierung einer DOPA-Multischicht auf SiO_2/Si : Differenz der Lochdurchmesser Δd_L ($\Delta d_L = d_{1/2} - d_u$) in Abhängigkeit von der Pulslänge und der Leistung.

rungsenergie noch geringer sein sollte als bei der Desorption von Alkanthiolmolekülen von Au/Si . Über die Aktivierungsenergie für die molekulare Desorption aus einer Phospholipidschicht ist nicht viel bekannt, sie kann etwa 100 kJ/mol oder mehr betragen [97,98].

Um dies genauer zu untersuchen, wurde auch hier eine thermokinetische Analyse der Daten durchgeführt. Für die Arrhenius-Auswertung wurden dabei die auf der Substratoberfläche gemessenen Lochdurchmesser d_u verwendet, da diese den langzeit-stabilen Durchmesser der Löcher bestimmen (siehe auch Abbildung 4.22). Die so ermittelten kinetischen Parameter betragen $E_A = 311 \pm 55$ kJ/mol und $A = 10^{-19.4 \pm 2.8}$ s (siehe Anhang, Abbildung 6.6). Die ermittelte Aktivierungsenergie für den Strukturierungsprozess ist unerwartet hoch. Das könnte bedeuten, dass die unterste Lage der DOPA-Multischichten doch stärker an das SiO_2/Si -Substrat gebunden ist, als z.B. Thiolmonoschichten an Au/Si . Da zwischen der Strukturierung der DOPA-Multischichten und der Charakterisierung mittels AFM etwa 1-2 Stunden lagen ist allerdings nicht vollständig auszuschließen, dass die gemessenen Lochdurchmesser etwas kleiner sind als unmittelbar nach der Strukturierung. Eine

Abnahme der Lochdurchmesser könnte durch die hohe Mobilität der Phospholipidmoleküle erklärt werden. Wären die Lochdurchmesser unmittelbar nach der Strukturierung größer, so würde die Arrhenius-Auswertung eine etwas kleinere Aktivierungsenergie ergeben. Anzumerken ist auch, dass die Datensätze für zunehmende Leistungen stark zu höheren Temperaturen verschoben sind und nicht gut auf einer Gerade zusammenfallen. Daher sind die ermittelten kinetischen Parameter mit einem hohen Fehler behaftet.

Vertikale Strukturierung von DOPA-Multischichten

Bei bestimmten Strukturierungsparametern war es möglich, eine definierte Anzahl an Doppellagen von der DOPA-Multischicht abzutragen. Dies konnte z.B. durch die Variation der Pulsanzahl N geschehen, wie Abbildung 4.20 veranschaulicht. Bei konstanter Leistung und Pulslänge konnte die Phospholipidmultischicht bei kleinen N vertikal strukturiert werden. Hier wurden 8, 13, bzw. 22 von insgesamt 25 Doppellagen entfernt. Bei einer größeren Anzahl von Pulsen wurde die Schicht vollständig abgetragen und der Durchmesser der Löcher nahm mit steigender Pulsanzahl zu.

Partiell abgetragene Bereiche wurden mit der Zeit wieder aufgefüllt. Abbildung 4.21 zeigt AFM-Aufnahmen und Höhenprofile eines Punktmusters kurz nach der Strukturierung und etwa einen Tag später. Man sieht, dass die unvollständig abgetragenen Strukturen in diesem Muster innerhalb von etwa 20 h durch benachbarte Phospholipidmoleküle wieder aufgefüllt wurden. Vollständig abgetragene Strukt-

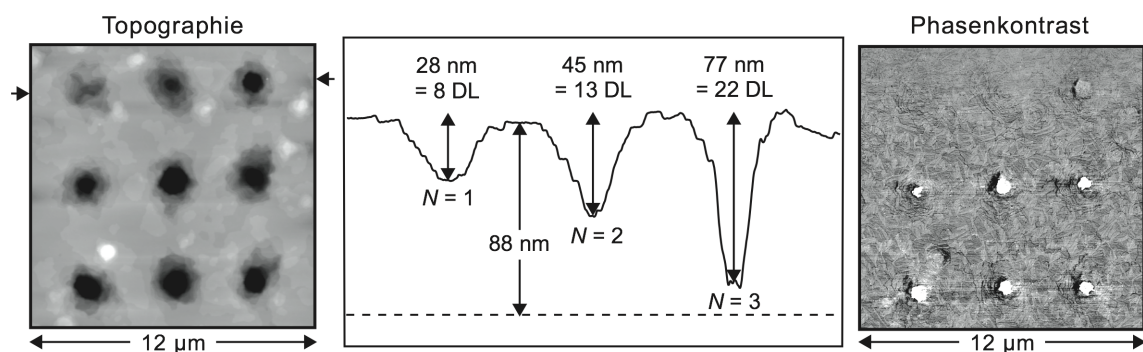


Abbildung 4.20: Topographieaufnahme, Höhenprofil und Phasenkontrast einer mit Pulsen strukturierten DOPA-Multischicht bestehend aus 25 Doppellagen mit $P = 240$ mW, $\tau = 0.1$ ms und variierender Pulsanzahl $N = 1-9$. In Abhängigkeit von der Pulsanzahl kann eine diskrete Anzahl von Doppellagen abgetragen werden.

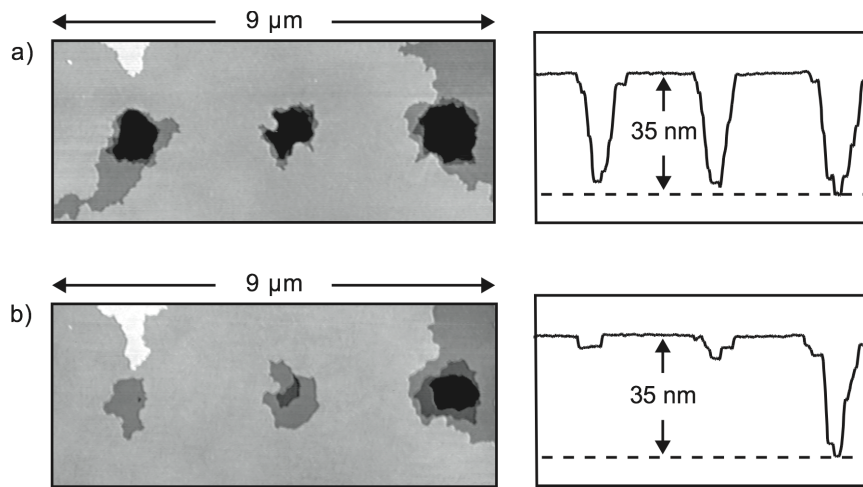


Abbildung 4.21: Löcher in einer DOPA-Multischicht bestehend aus 10 Doppellagen a) 30 min und b) 20 h nach der Strukturierung und Höhenprofile. Partiiell abgetragene Bereiche werden mit der Zeit vollständig wieder aufgefüllt. Die gestrichelten Linien markieren jeweils die Substratoberfläche.

ren hingegen (wie z.B. das rechte Loch in Abb. 4.21) wurden nicht wieder aufgefüllt, sie nahmen allerdings in ihrem Durchmesser ab. Da dieses Verhalten bei größeren Strukturen auch mit Hilfe eines Lichtmikroskops beobachtet werden konnte, sind die Prozesse nicht von der Häufigkeit der AFM-Charakterisierung und damit von Wechselwirkungen zwischen Spitze und Schicht abhängig. Der „Selbsteinheilungsprozess“ der partiell abgetragenen Strukturen könnte z.B. genutzt werden, um Nanobausteine horizontal und vertikal in eine Phospholipidmultischicht einzubinden.

Zeitliche Stabilität vollständig abgetragener Strukturen

Auch bei vollständig abgetragenen Strukturen war, wie schon in Abbildung 4.21 zu erkennen, mit der Zeit eine Veränderung zu beobachten: Lochdurchmesser nahmen innerhalb einiger Stunden ab, die Strukturen wurden jedoch nicht vollständig aufgefüllt. Dieses Verhalten zeigt auch Abbildung 4.22. Hier sieht man, dass der langzeitstabile Durchmesser einer Struktur von der Größe der Öffnung der untersten Lipiddoppellage auf der Substratoberfläche abhängt. Die Löcher wurden nur in ihren partiell abgetragenen Randbereichen aufgefüllt. Dadurch verringerte sich der Lochdurchmesser bei halber Höhe innerhalb von 1-2 Tagen um etwa 150 nm (siehe auch Δd_L in Abbildung 4.19). Auf diese Weise lassen sich sehr kleine Löcher erzeugen.

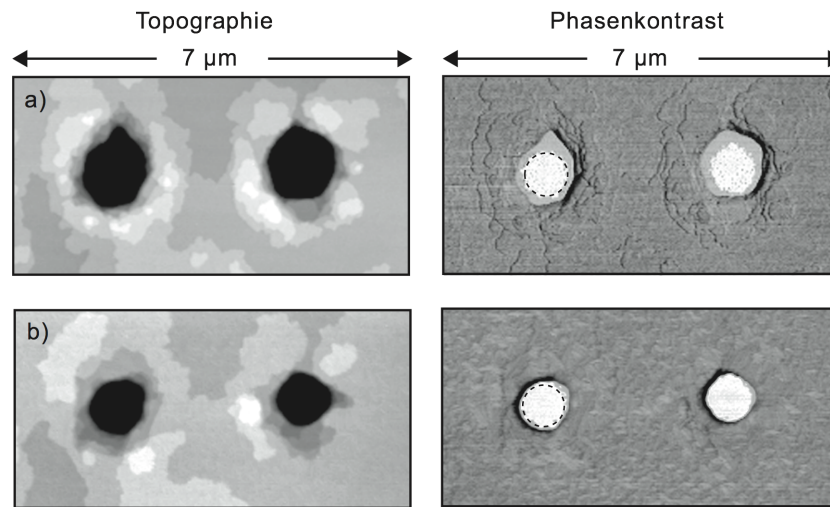


Abbildung 4.22: Topographie- und Phasenkontrastaufnahmen vollständig abgetragener Bereiche a) 30 min und b) 48 h nach der Strukturierung. Mit der Zeit schrumpften die Löcher in der DOPA-Multischicht. Die gestrichelten Kreise in den Phasenkontrastaufnahmen markieren die Strukturöffnung in der untersten Lipiddoppellage, die den langzeit-stabilen Lochdurchmesser bestimmt.

Das unterschiedliche zeitliche Verhalten von partiell und vollständig abgetragenen Bereichen lässt sich auf eine substratabhängige Mobilität der Phospholipidmoleküle zurückführen. Es ist bekannt, dass die Ausbreitung Substrat-gestützter Phospholipidlagen stark von der Oberflächenenergie des Substrats abhängt [124,130]. Wie in Abbildung 4.21 zu sehen, stellt die unterste Phospholipiddoppellage eine geeignete Benetzungsschicht zur Ausbreitung der darüberliegenden Doppellagen dar und partiell abgetragene Strukturen werden wieder aufgefüllt. Im Gegensatz dazu bleibt die Öffnung der untersten Doppellage einer vollständig abgetragenen Struktur unverändert, die Ausbreitung von Phospholipiddoppellagen auf der Siliciumoxidoberfläche scheint also erschwert zu sein. Diese Ergebnisse stimmen mit Resultaten von Mennicke und Salditt überein. Sie konnten mittels Röntgenreflektionsspektroskopie zeigen, dass die unterste Phospholipiddoppellage stark an eine Siliciumoxidoberfläche gebunden ist, während die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Doppellagen eher schwach ist [95,96].

Für Folgeexperimente und Anwendungen ist die zeitliche Stabilität der durch Laserstrukturierung hergestellten Muster von besonderem Interesse. Aus diesem Grund wurde die Veränderung vollständig abgetragener Strukturen bei ambienten Bedingungen an Luft und in Wasser genauer untersucht. Hierfür wurden DOPA-Multi-

schichten bestehend aus 25 Doppellagen auf SiO_2/Si verwendet, die vor der Strukturierung für eine Zeit t_0 bei ambienten Bedingungen (d.h. bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit von etwa 40-60%) gelagert wurden (siehe auch Kapitel 3.2.7). Zur Beobachtung der strukturierten Multischichten wurde vor allem Lichtmikroskopie eingesetzt, die allgemein besonders einfach, schnell und nicht-invasiv ist. Die Substrate wurden bei ambienten Bedingungen an Luft oder in ultrareinem Wasser nach einer bestimmten Zeit t_s nach der Strukturierung charakterisiert.

In einer ersten Versuchsreihe wurde die zeitliche Stabilität von Linien- und Punktmustern an Luft untersucht. Typische Aufnahmen hierzu sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Die beschichteten Substrate wurden für diese Versuchsreihe einen Tag gelagert, bevor sie strukturiert wurden ($t_0 = 1$ d). Abbildung 4.23a zeigt ein 3×3 -Punktmuster, bei dem τ von 0.05 ms (oben links) bis 5 ms (unten rechts) zunimmt. Bei kurzen Pulsen ist der Schichtabtrag hier unvollständig und diese Strukturen werden in einem Zeitraum von einigen Stunden bis zu einem Tag wieder aufgefüllt. Bei längeren Pulsen ist der Abtrag vollständig und man kann bei den entstandenen

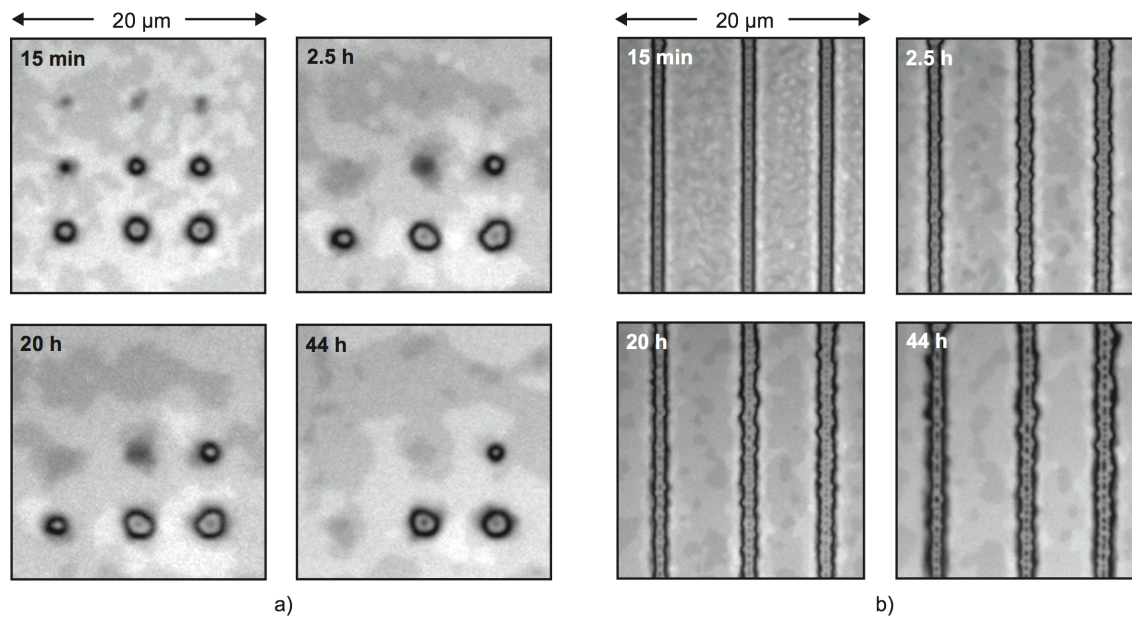


Abbildung 4.23: Lichtmikroskopische Aufnahmen zur zeitlichen Stabilität strukturierter DOPA-Multischichten unter ambienten Bedingungen. Lagerungszeit vor der Strukturierung $t_0 = 1$ d. a) Punktmuster strukturiert mit $P = 250$ mW und $\tau = 0.05$ -5 ms sowie b) Linienmuster strukturiert mit $P = 250$ mW und $v = 2$ mm/s. Die Aufnahmen wurden nach einer bestimmten Zeit t_s angefertigt, wie in den einzelnen Bildern angegeben.

Löchern keine große Veränderung im Laufe eines Tages beobachten. Auch in den Gräben in Abbildung 4.23b ist der DOPA-Schichtabtrag vollständig. Innerhalb eines Tages verlaufen die Ränder der Gräben etwas und nach zwei Tagen sehen die Ränder leicht gewellt aus. Im Allgemeinen sind die vollständig abgetragenen Strukturen bei ambienten Bedingungen aber recht stabil. Da Grabenränder sich mit der Zeit leicht wellen während Löcher mehr oder weniger rund bleiben, erlauben Linienmuster eine einfachere Identifizierung von Instabilitäten und wurden daher hauptsächlich für weitere Stabilitätstests verwendet.

Weitere Experimente ergaben, dass auch die Lagerungszeit der beschichteten Substrate vor der Strukturierung einen signifikanten Einfluss auf die Stabilität der Strukturen besitzt. Lag t_0 unter einem Tag, so wurden z.B. sowohl partiell als auch vollständig abgetragene Strukturen schnell wieder aufgefüllt. Dieses Verhalten kann mit einer Equilibrierung der Phospholipidfilme an Luft erklärt werden. Wie in Kapitel 3.2.7 beschrieben, wurden die beschichteten Substrate direkt nach dem *Spin Coating* 20 h lang in einem Exsikator unter Vakuum aufbewahrt, um Lösungsmittelreste zu entfernen. Durch diesen Vorgang wurde wahrscheinlich auch etwas Wasser, das in der Multischichtstruktur eingelagert ist, entfernt. So konnten teilweise dehydrierte Phospholipidfilme entstehen. Wurden die beschichteten Substrate aus dem Exsikator herausgenommen, so setzte eine Rehydratisierung und ein Aufquellen der Schicht ein. Aus diesem Grund sind Muster auf Substraten mit t_0 unter einem Tag recht instabil und verändern sich sehr schnell. Zur Herstellung von stabilen Strukturen werden also längere Lagerungszeiten benötigt.

Abbildung 4.24 stellt die Stabilität von Strukturen in Abhängigkeit von der Lagerungszeit mit $t_0 = 1-7$ d dar. Die ursprüngliche Strukturbreite direkt nach der Strukturierung ist hier $1.7 \pm 0.1 \mu\text{m}$ (Bilder in der linken Spalte von Abbildung 4.24). Wie man in den lichtmikroskopischen Aufnahmen erkennen kann, ändert sich dieser Wert unabhängig von t_0 nicht signifikant in den ersten Stunden nach der Laserstrukturierung. Nur die Grabenränder wellen sich leicht. Nach ein bis zwei Tagen wird dann allerdings ein größerer Unterschied in der Stabilität der Linienmuster deutlich. Während sich die Strukturen auf Substraten mit $t_0 = 1$ d nur leicht und langsam verändern, ist bei den Strukturen auf Substraten mit $t_0 = 3$ d und $t_0 = 7$ d eine deutliche Verbreiterung und sogar die Auflösung der Grabenstruktur zu beobachten. Der Grund für diese erhöhte Instabilität bei größeren t_0 ist unklar. Um stabile Strukturen herzustellen sollten Substrate mit $t_0 = 1$ d gewählt werden.

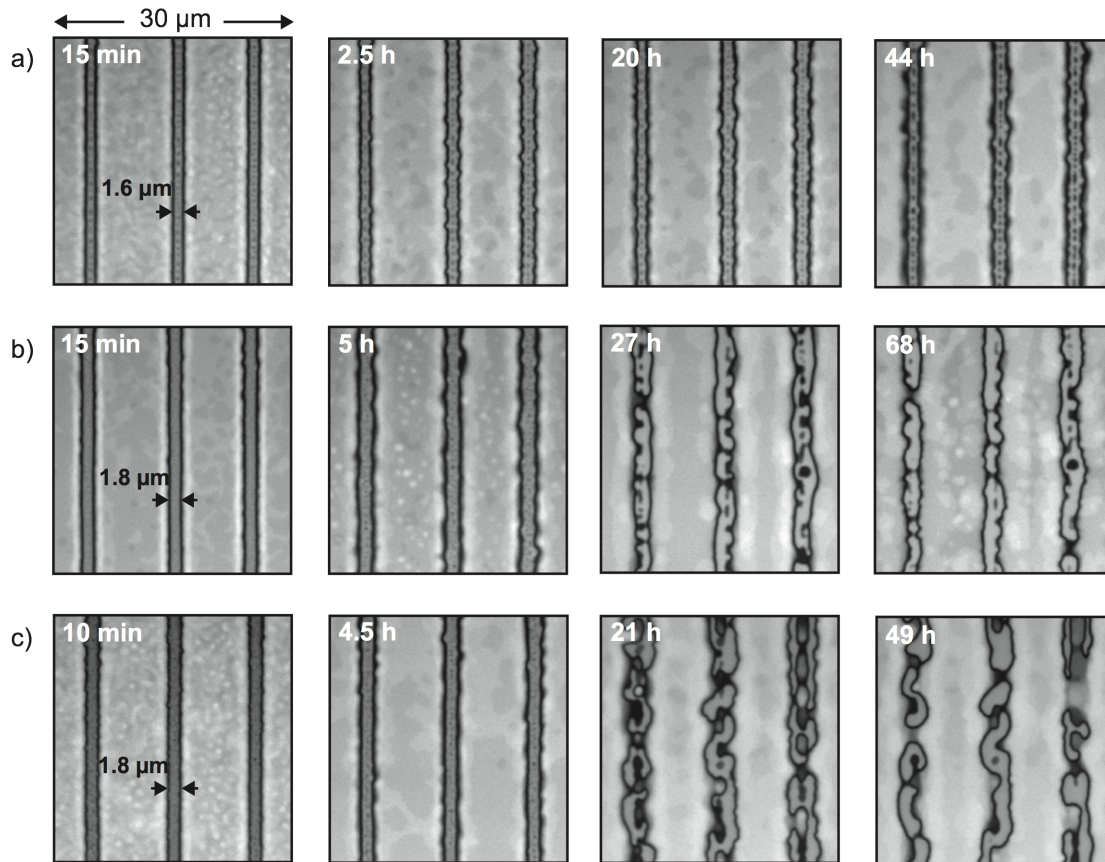


Abbildung 4.24: Lichtmikroskopische Aufnahmen zur zeitlichen Stabilität von DOPA-Multischichten unter ambienten Bedingungen strukturiert mit $P = 250 \text{ mW}$, $v = 2 \text{ mm/s}$ und Variation der Lagerungszeit vor der Strukturierung t_0 mit a) $t_0 = 1 \text{ d}$, b) $t_0 = 3 \text{ d}$ und c) $t_0 = 7 \text{ d}$. Die Aufnahmen wurden nach einer bestimmten Zeit t_s angefertigt, wie in den einzelnen Bildern angegeben.

Während manche Anwendungen für Phospholipidfilme ambiente Bedingungen nutzen, benötigen die meisten ein wässriges Medium [20,84], wie z.B. Zellstudien in der Biophysik [20,130,131]. Daher wurde auch die Stabilität von Strukturen unter Wasser analysiert. Die beschichteten Substrate für diese Versuchsreihe wurden vor der Strukturierung für $t_0 = 5 \text{ d}$ an Luft gelagert. Lichtmikroskopische Aufnahmen der DOPA-Multischichten direkt nach der Strukturierung an Luft und nach dem Eintauchen in ultrareines Wasser für unterschiedliche Zeiten t_s sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Die Bilder wurden hierbei mit Hilfe eines Wasserimmersionsobjektivs in situ aufgenommen. Abbildung 4.25 zeigt, dass sich die Gräben nach dem Eintauchen des strukturierten Substrats in Wasser während der ersten Stunden nicht signifikant verändern. Erst nach einer längeren Zeitspanne unter Wasser sind gewellte

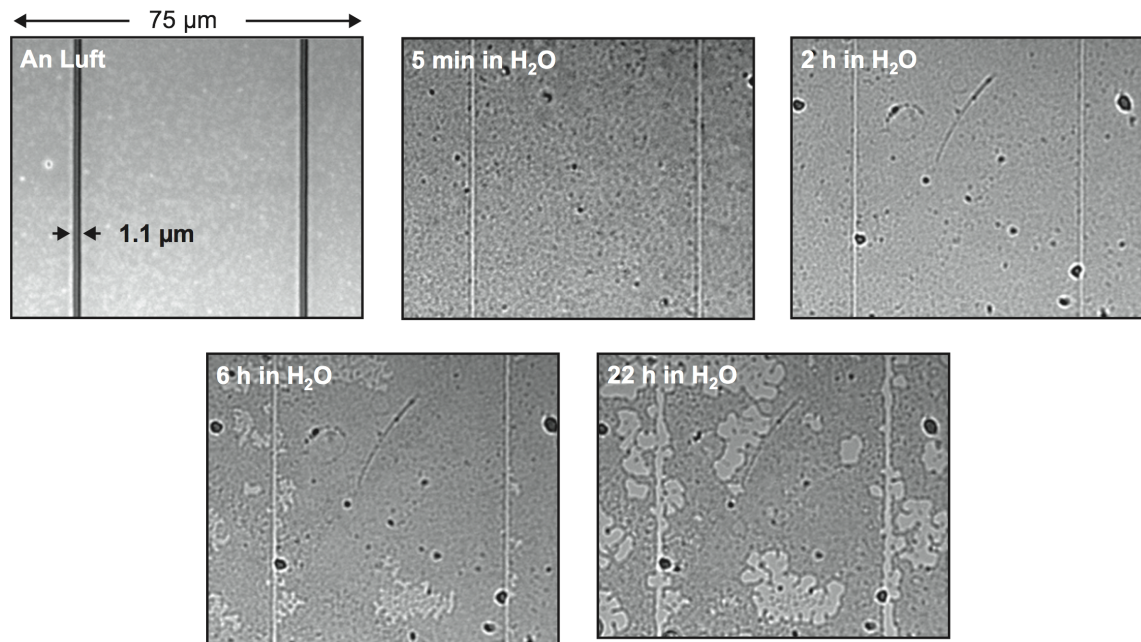


Abbildung 4.25: Lichtmikroskopische Aufnahmen zur zeitlichen Stabilität strukturierter DOPA-Multischichten unter Wasser. Lagerungszeit an Luft vor der Strukturierung $t_0 = 5$ d. Zu sehen sind Linienmuster die bei $P = 250$ mW und $v = 2$ mm/s angefertigt wurden. Die Aufnahmen wurden direkt nach der Strukturierung an Luft (erstes Bild) und dann nach bestimmten Zeiten t_s nach dem Eintauchen in Wasser mit Hilfe eines Immersionsobjektivs angefertigt, wie in den einzelnen Bildern angegeben.

Strukturränder zu beobachten, ähnlich wie bei dem an Luft beobachteten Verhalten. Die Strukturen sind also ausreichend stabil in Wasser und bieten genügend Zeit für Folgeexperimente, wie z.B. zur Beschichtung der Strukturen mit anderen Molekülen [132]. Allerdings scheint die DOPA-Multischicht inhärent instabil in Wasser zu sein. Nach einer größeren Zeitspanne setzte eine Entnetzung der Schicht ein, sowohl an einigen Stellen der Strukturen als auch in unstrukturierten Bereichen. Auch die Untersuchungen von Mennicke und Salditt ergaben ähnliche Resultate [95]. Sie fanden heraus, dass durch *Spin Coating* hergestellte Multischichten anfangen, sich bei vollständiger Hydratisierung in Wasser abzulösen. Dieser Prozess hängt allerdings von zahlreichen Parametern wie z.B. der Temperatur und dem verwendeten Phospholipid ab [95,96]. Auch die spezifischen Beschichtungs- und Lagerungsbedingungen könnten die Stabilität der Schichten beeinflussen. Aus diesen Gründen sollten für Anwendungen, die wässrige Medien benötigen, weitere Experimente durchgeführt werden, die dieses Verhalten noch genauer analysieren. Eine Alternative

hierzu ist die Verwendung einer anderen Beschichtungsprozedur. Multischichten können auch durch das Ausbreiten einer organischen Lipidlösung auf einem Substrat hergestellt werden. Diese Multischichten sind z.B. auch in Medien für Zellkulturen recht stabil [95,130].

4.2 Funktionalisierung strukturierter organischer Monoschichten

In diesem Kapitel wird die Funktionalisierung strukturierter Organothiolmonoschichten auf Au/Si beschrieben und die Anbindung von PNIPAM an funktionalisierte Strukturen untersucht. Dies wird zuerst anhand des bekannten Systems von Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si erläutert und anschließend auf strukturierte und funktionalisierte Organothiolmonoschichten auf Au/Si übertragen. Weiterhin wird das morphologische Skalierungsverhalten der PNIPAM-Strukturen auf SiO_2/Si in Abhängigkeit ihrer Domänengröße beschrieben und ihre thermische Schaltbarkeit diskutiert.

4.2.1 Anbindung von PNIPAM an strukturierte und funktionalisierte Alkylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si

Die zur Anbindung von PNIPAM benötigten chemischen Template wurden zunächst in einem mehrstufigen Prozess hergestellt. Hierfür wurden Siliciumsubstrate mit OTS beschichtet, strukturiert und anschließend funktionalisiert, bevor sie mit PNIPAM beschichtet werden konnten.

Präparation und Strukturierung von ODS-Monoschichten

ODS-Monoschichten wurden auf Si(100)-Substraten, die mit einer dünnen nativen Oxidschicht bedeckt sind, angebunden. Die Substrate wurden zuerst in einer Piranha-Lösung hydroxyliert und gereinigt und anschließend durch Eintauchen in eine millimolare OTS-Lösung beschichtet. Im zweiten Schritt wurden die so erzeugten ODS-Monoschichten mit Hilfe eines fokussierten Ar^+ -Lasers und des in Kapitel 3.1 beschriebenen Aufbaus strukturiert. Auch hier wurden verschiedene Linien- und Punktmuster hergestellt.

Abbildung 4.26 zeigt eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer typischen mit einem Linienmuster strukturierten ODS-Monoschicht auf SiO_2/Si . Mit Hilfe eines

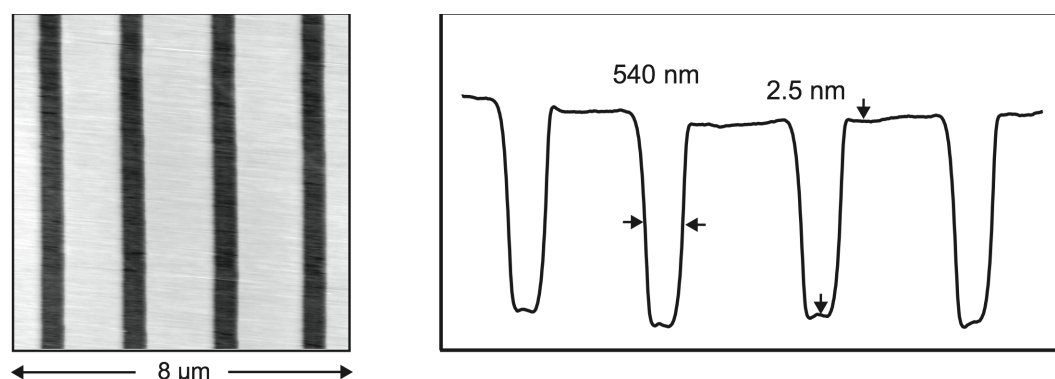


Abbildung 4.26: Topographische AFM Aufnahme einer strukturierten ODS-Monoschicht auf SiO₂/Si sowie Höhenprofil der erzeugten Strukturen. Die Strukturierung wurde bei einer Laserleistung von 300 mW und einer Schreibgeschwindigkeit von 2 mm/s durchgeführt.

Höhenprofil lässt sich die Höhe der ODS-Monoschicht sowie die Breite der erzeugten Strukturen ermitteln. Die Höhe lag zwischen 2 und 2.5 nm. Die maximale Höhe einer ODS-Monoschicht, bei der die Alkylketten in der *all-trans* Konformation vorliegen, beträgt etwa 2.5 nm [47]. Abweichungen von diesem Wert können sich z.B. durch einen etwas geringeren Ordnungsgrad in der Monoschicht ergeben. In den angrenzenden Bereichen der Monoschicht zeigte sich keine Veränderung nach der Strukturierung. Weiterhin wurde die Breite bei halber Höhe der Strukturen ermittelt. Sie betrug in diesem Fall, wie in Abbildung 4.26 zu erkennen ist, etwa 540 nm. Allgemein ließen sich durch Variation der Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit Strukturen mit Breiten zwischen 200 nm und 1 µm herstellen, wobei die Strukturgröße mit zunehmender Laserleistung oder abnehmender Schreibgeschwindigkeit zunahm [35]. Typische Schreibgeschwindigkeiten und Laserleistungen betrugen 0.1 - 25 mm/s, bzw. 290 - 320 mW. Bei einer zu hohen Laserleistung wurde das Siliciumsubstrat im Zentrum der Strukturen angeschmolzen, bei einer zu niedrigen Laserleistung brach die Strukturierung ab. Weiterhin konnten ODS-Monoschichten auch so strukturiert werden, dass schmale ODS-Streifen stehen blieben. Hierfür wurden verschiedene Linienmuster mit immer kleiner werdenden Abständen zwischen den geschriebenen Linien erzeugt. So konnten sehr schmale ODS-Streifen mit einer Breite von nicht mehr als 50 nm präpariert werden, da die ODS-Monoschicht aufgrund ihrer Stabilität sehr scharfe Kanten bei der Strukturierung aufweist [50]. Bei Streifen mit Breiten unter 150 nm nahm allerdings nach und nach auch ihre Höhe ab, da die ODS-Schicht partiell zersetzt wurde.

Funktionalisierung der ODS-Monoschichten und Anbindung von PNIPAM

Zur selektiven Anbindung von PNIPAM an strukturierte ODS-Monoschichten mussten diese zuerst entsprechend funktionalisiert werden. Zur Anbindung des Initiators für die ATRP haben sich z.B. Aminogruppen als geeignet erwiesen. Die Funktionalisierung der ODS-Monoschichten erfolgte in mehreren Schritten: Bromierung der Monoschicht, Austausch der Bromatome gegen Azidgruppen und Reduktion der Azidgruppen zu Aminogruppen [50]. Diese Funktionalisierungsschritte sind zusammengefasst noch einmal schematisch in Abbildung 4.27 dargestellt. Die radikalische Bromierung erfolgte durch Bestrahlung des Substrats mit Licht im sichtbaren Bereich in einer Bromlösung für 8 h. Bei der anschließenden Azidierung wurde das Substrat über Nacht unter Argonatmosphäre in eine Natriumazidlösung getaucht. Im letzten Schritt wurden die Azidgruppen über Nacht unter Argonatmosphäre in einer Lithiumaluminiumhydridlösung zu Aminogruppen reduziert und das Substrat anschließend gereinigt.

In weiteren Funktionalisierungsschritten wurde dann in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Ulbricht der Universität Duisburg-Essen der ATRP-Initiator an die strukturierten, aminoterminierten ODS-Monoschichten angebunden und danach die ATRP mit N-Isopropylacrylamid durchgeführt. Zur Übersicht sind auch diese Schritte noch einmal in Abbildung 4.28 schematisch dargestellt. Die Immobilisierung des Initiators erfolgte durch Eintauchen des Substrats in eine α -Bromisobuttersäurebromidlösung. Zur Polymerisation wurde die strukturierte und funktionalisierte Monoschicht anschließend unter Argon mit NIPAM und Kupfer(I)-bromid als Katalysator umgesetzt. Die resultierende PNIPAM-Schichtdicke konnte über die Konzentration des Monomers und die Dauer der Polymerisation eingestellt werden. Für die Experimente in dieser Arbeit wurde eine konstante NIPAM-Konzen-



Abbildung 4.27: Reaktionsschema zur Funktionalisierung einer ODS-Monoschicht (radikalische Bromierung und Azidierung mit anschließender Aminierung).

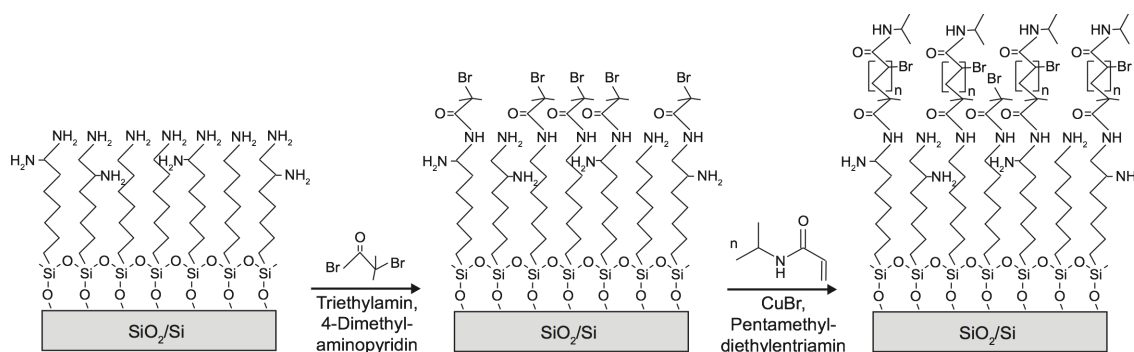


Abbildung 4.28: Reaktionsschema zur Anbindung des Initiators und anschließender ATRP mit NIPAM.

tration von 1.25 mol/L verwendet und die Dauer der Polymerisation t variiert. Um die Reaktion nach einer bestimmten Zeit zu stoppen, wurde das Substrat in eine Quencherlösung mit Kupfer(II)-bromid gegeben und anschließend gereinigt.

Abbildung 4.29 zeigt die Abhängigkeit der Polymerschichtdicke von der Reaktionszeit bei konstanter NIPAM-Konzentration auf unstrukturierten Substraten. Zur

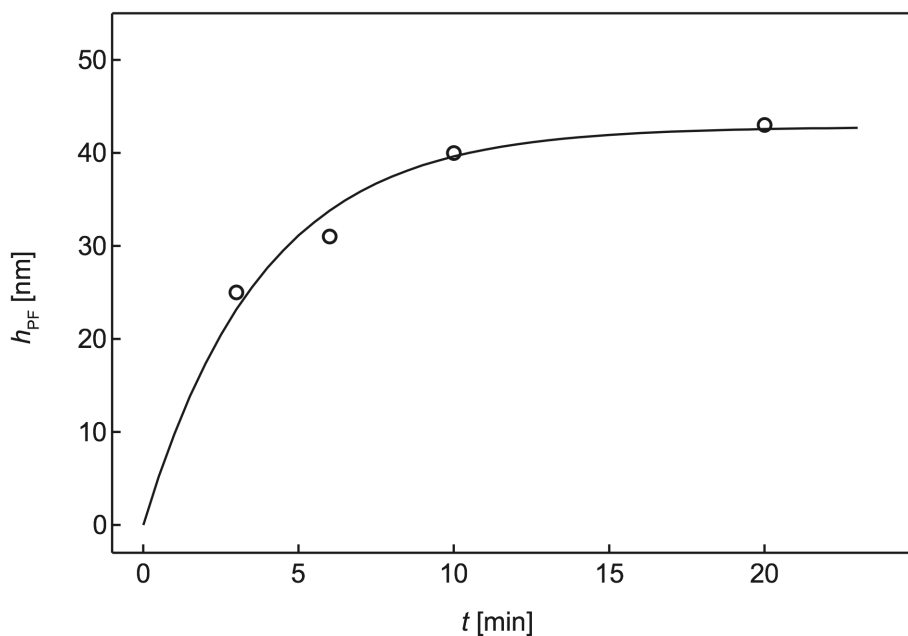


Abbildung 4.29: Zeitliche Entwicklung der PNIPAM-Schichtdicke in unstrukturierten Bereichen einer funktionalisierten ODS-Monoschicht auf SiO_2/Si . Die durchgezogene Linie dient der Orientierung.

Bestimmung der Schichtdicke wurden hierfür die global angebundenen Polymerschichten nachträglich strukturiert und die Tiefe der Strukturen mittels AFM ermittelt. Das Schichtwachstum verläuft nach einer für ATRP-Experimente typischen Kurve: ein schnelles, lineares Wachstum zu Beginn der Reaktion gefolgt von einem deutlich langsameren Wachstum, bei dem Terminierungsreaktionen überwiegen. Mit einer NIPAM-Konzentration von 1.25 mol/L ließen sich so innerhalb von 10 - 20 min Schichtdicken bis zu 43 nm präparieren.

Abbildung 4.30 zeigt eine AFM Aufnahme einer typischen strukturierten und funktionalisierten ODS-Monoschicht nach der ATRP mit NIPAM. Die Höhe der Polymerschicht beträgt hier, wie aus dem Höhenprofil ersichtlich, 42 nm. Es ist weiterhin zu erkennen, dass PNIPAM selektiv auf den funktionalisierten ODS-Bereichen wächst, während die Polymerisation auf den strukturierten Bereichen vernachlässigbar klein ist.

Für mögliche Anwendungen wie z.B. die Herstellung von Mikro- oder Nanofluidbauteilen ist es erforderlich, das morphologische Skalierungsverhalten lokal begrenzter Polymerschichten zu kennen. Um herauszufinden, ob die Polymerschichtdicke oder -breite von der Größe der darunter befindlichen Templatstruktur beeinflusst wird, wurden daher kleine Strukturen mit Breiten unter 1 μm erzeugt und mittels Rasterkraftmikroskopie charakterisiert.

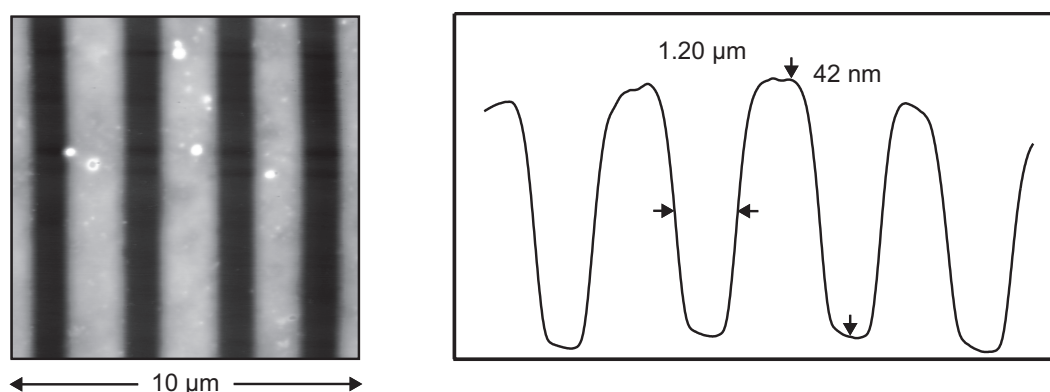


Abbildung 4.30: Topographische AFM Aufnahme einer strukturierten und mit PNIPAM funktionalisierten ODS-Monoschicht sowie Höhenprofil des Linienmusters.

Analyse des morphologischen Skalierungsverhaltens von PNIPAM-Schichten

Um kleine Polymerstrukturen herzustellen wurden ODS-Monoschichten so strukturiert, dass schmale ODS-Streifen stehen blieben. Anschließend wurden die ODS-Streifen funktionalisiert und PNIPAM aufgepfropft. Abbildung 4.31 zeigt AFM-Aufnahmen und Höhenprofile so erzeugter ODS-Streifen sowie von resultierenden Polymerstreifen nach der Funktionalisierung und ATRP für $t = 20$ min. Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 4.31 lassen erkennen, dass die Polymerstreifen breiter als ihre Templatstrukturen sind. Die Dicke des Polymerfilms h_{PF} beträgt ca. 43 nm und die Polymerstreifen sind im Mittel auf beiden Seiten um $\Delta d = 50 \pm 20$ nm breiter als die unter ihnen liegenden ODS-Streifen. Δd ist hierbei definiert als

$$\Delta d = \frac{1}{2} (d_{PSI} - d_{SAM}), \quad (4.1)$$

mit der Breite d_{PSI} eines Polymerstreifens und der Breite d_{SAM} der Templatstruktur (siehe auch Abbildung 4.32 zur Erläuterung der Parameter).

Δd ist also ungefähr gleich der Höhe des homogenen Polymerfilms h_{PF} . Dieses Verhalten wird auch in Tabelle 4.1 deutlich, in der die Breiten von Polymerstreifen ihren Templatbreiten gegenübergestellt sind. h_{PF} ist in diesem Fall ca. 40 nm und Δd

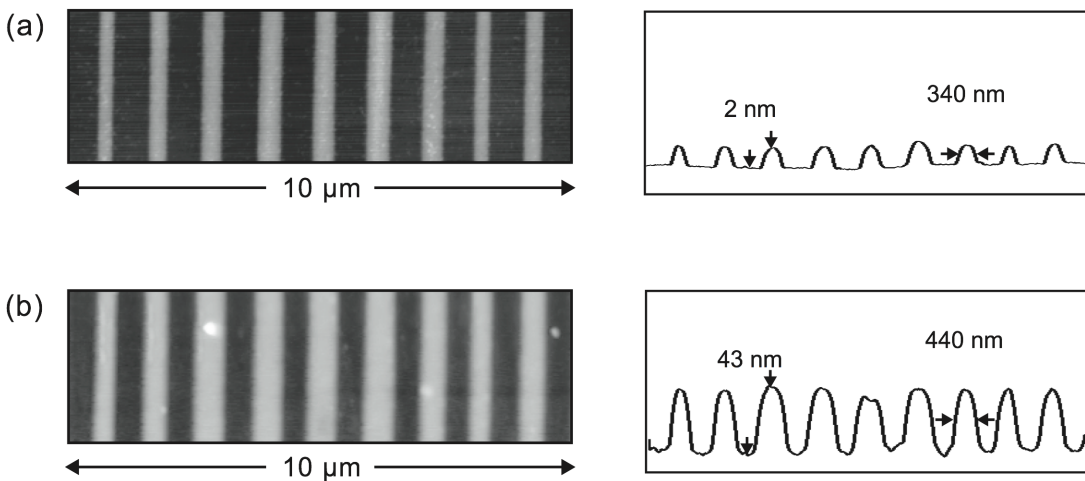


Abbildung 4.31: a) Strukturiertes Templat (ODS-Streifen auf SiO₂/Si) und b) korrespondierendes PNIPAM-Muster nach ATRP ($t = 20$ min). Die Polymerstrukturen sind etwa 100 nm breiter als die darunter liegenden Templatstrukturen.

im Mittel 34 ± 7 nm. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass die Genauigkeit der AFM-Messungen stark von der Geometrie der verwendeten Spitze abhängt.

Tabelle 4.1: Analyse von Polymerstreifen- und Templatbreiten bei einer Polymerfilmhöhe von 40 nm.

d_{SAM} [nm]	d_{PSt} [nm]	Δd [nm]
78	156	39
117	175	29
175	259	42
194	254	30
234	293	30
371	430	30

Im Rahmen des experimentellen Fehlers kann man die Werte für Δd also als konstant betrachten. Das bedeutet, dass die Polymerstreifenbreite nicht von der Templatbreite abhängig ist. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch Steenackers et al., die über ein konstantes Δd bei kleinen Polymerstrukturen berichteten [133]. Dieses Verhalten lässt sich durch eine strukturelle Relaxation („überhängen“) der Polymerketten an den Templatgrenzbereichen erklären (siehe auch Abbildung 4.32).

Als nächstes wurde die Abhängigkeit der Polymerstreifenhöhe h_{PSt} von ihrer Breite untersucht. Abbildung 4.33 lässt erkennen, dass die Polymerhöhe bei Strukturen mit einer Breite kleiner als 250 nm bei konstanter Reaktionszeit deutlich

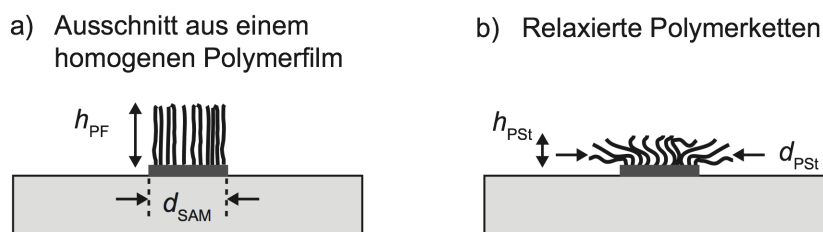


Abbildung 4.32: Schemazeichnung zur Definition der morphologischen Parameter für a) homogene Polymerfilme (hypothetischer Ausschnitt aus einem Polymerfilm) und b) Polymerstrukturen (mit relaxierten Polymerketten an den Templatgrenzbereichen).

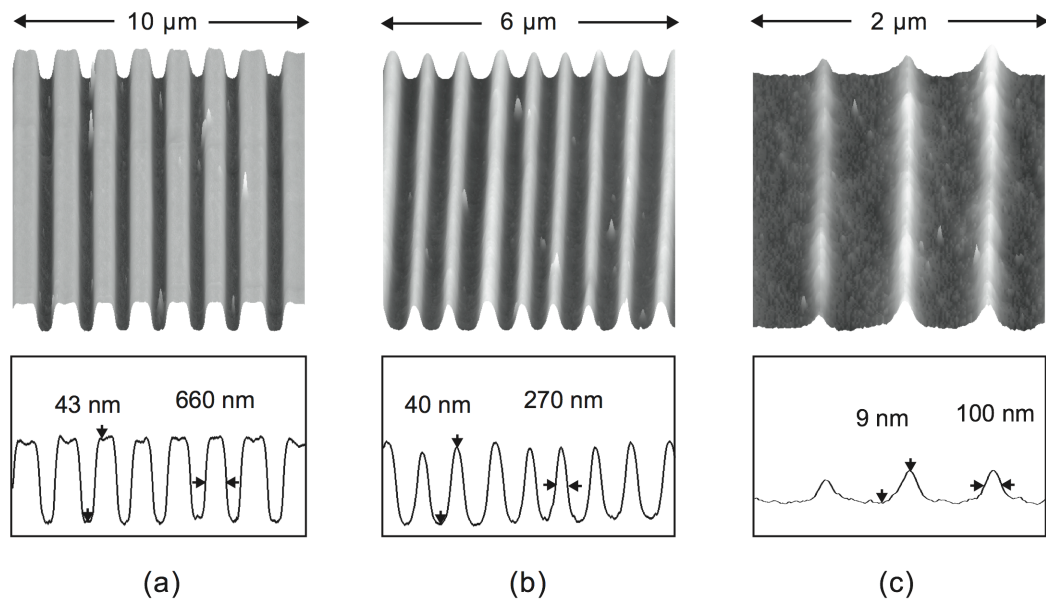


Abbildung 4.33: Morphologie von PNIPAM Strukturen auf ODS-Streifen mit abnehmender Breite bei konstanter Polymerisationszeit $t = 20$ min. Die Breite der Templatstreifen wurde jeweils vor der Anbindung von PNIPAM bestimmt. a) Auf breiten ODS-Streifen weist die Polymerstruktur die gleiche Höhe auf wie der Polymerfilm in unstrukturierten Bereichen. b), c) Bei Polymerstreifenbreiten kleiner als 250 nm nimmt die Höhe des Polymers ab, wie das Höhenprofil zeigt.

abnimmt. Die AFM-Aufnahmen und Höhenprofile zeigen, dass bei immer schmaler werdenden Polymerstreifen mit einer Breite bis 100 nm die PNIPAM-Höhe bis auf 9 nm abnimmt. Die Abnahme der Höhe eines Polymerstreifen mit der Templatstrukturbreite kann man auch in Abbildung 4.34 noch einmal deutlich erkennen. Hier ist

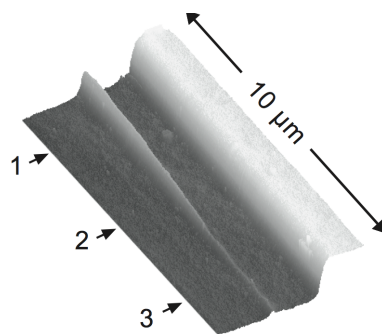


Abbildung 4.34: PNIPAM Struktur auf einem auslaufenden ODS-Streifen ($t = 20$ min). Höhen und Breiten an den Positionen 1, 2 und 3 sind: 21 nm/160 nm, 9 nm/100 nm und 5 nm/70 nm.

eine AFM-Aufnahme eines auslaufenden ODS-Streifens mit PNIPAM dargestellt. Auf diese Weise konnte eine Struktur mit einer Breite von 70 nm und einer Höhe von 5 nm erzeugt werden.

Abbildung 4.35 zeigt die Höhe von PNIPAM-Strukturen in Abhängigkeit von ihrer Breite für unterschiedliche Polymerisationszeiten. Um das Skalierungsverhalten in Abbildung 4.35 quantitativ zu beschreiben, bietet sich ein Ansatz von Lee et al. an [134]. Die Autoren schlugen auf der Basis von Computersimulationen die universelle Skalierungsfunktion

$$h = N \sigma^{1/3} f\left(\frac{\Delta}{N}\right) \quad (4.2)$$

für das Wachstum von Polymerbürsten auf kleinen, flachen Domänen vor [134,135]. Hierbei sind h die Höhe der Polymerbürsten, N die Polymerkettenlänge, σ die Pfropfdichte des Polymers und Δ die Domänengröße. Wird $h/N\sigma^{1/3}$ gegen Δ/N auf-

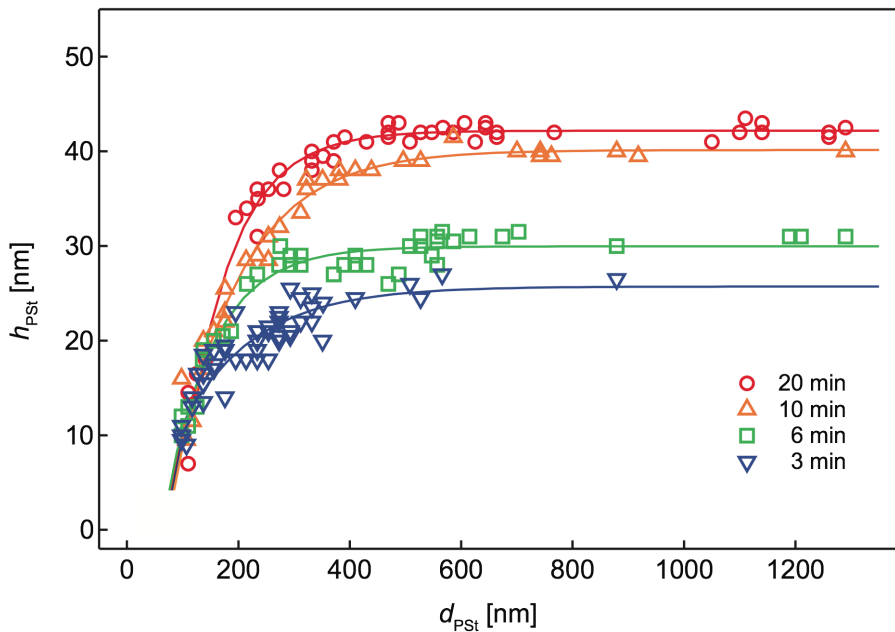


Abbildung 4.35: Höhe und Breite der PNIPAM Strukturen auf verschiedenen Templatgrößen bei unterschiedlichen Reaktionszeiten. Die Linien dienen der Orientierung.

getragen, so fallen alle Daten auf einer Kurve zusammen. Die Abhängigkeit der Höhe h von der Domänenengröße Δ ist allein durch die Funktion f gegeben.

Um Gleichung (4.2) auf die hier analysierten PNIPAM Strukturen anzuwenden, müssen h , N , σ und Δ den experimentellen Daten zugeordnet werden. h und Δ entsprechen in dieser Arbeit der Höhe der Polymerstreifen h_{PSt} , bzw. der Breite der ODS-Templatstreifen d_{SAM} . Die Polymerkettenlänge N ist proportional zur Höhe des homogenen Polymerfilms h_{PF} in unstrukturierten Bereichen und die Pfropfdichte σ war konstant. Die Pfropfdichte hängt allgemein von der Dichte der Initiatormoleküle und damit vom Funktionalisierungsgrad der ODS-Monoschicht nach der Aminierung ab. Mittels Photoelektronenspektroskopie konnte ein hoher Funktionalisierungsgrad mit einer Dichte von mehr als 5 Aminogruppen pro nm^2 nach der Aminierung ermittelt werden [50]. Weiterhin konnte für Aminogruppen eine sehr hohe Effizienz für die Einführung von ATRP Initiatorgruppen bei der Verwendung von α -Bromisobuttersäurebromid nachgewiesen werden [71,72]. Es sollte also eine hohe Pfropfdichte vorliegen, auch wenn aus sterischen Gründen wahrscheinlich nicht jede Aminogruppe funktionalisiert oder an jede Initiatorgruppe eine Polymerkette angebunden wurde. Für die experimentellen Daten ergibt sich demnach

$$\frac{h_{\text{PSt}}}{h_{\text{PF}}} \propto f\left(\frac{d_{\text{SAM}}}{h_{\text{PF}}}\right). \quad (4.3)$$

In Abbildung 4.36 erkennt man, dass die Daten aus Abbildung 4.35 auf einer Kurve zusammenfallen wenn man $h_{\text{PSt}}/h_{\text{PF}}$ gegen $d_{\text{SAM}}/h_{\text{PF}}$ aufträgt. Die Höhenabnahme der Polymerstreifen setzt bei einem Verhältnis von $d_{\text{SAM}}/h_{\text{PF}}$ zwischen 5 und 10 ein. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit dem von Lee et al. [134]. Nach den Ergebnissen von Lee et al. ist auch eine Abhängigkeit des Δd von d_{SAM} zu erwarten. Dieser Effekt ist allerdings sehr klein und setzt erst bei einem sehr kleinen Verhältnis von $d_{\text{SAM}}/h_{\text{PF}}$ ein. Daher ist er bei den Templatgrößen die hier untersucht wurden nicht zu erkennen.

Das Skalierungsverhalten in Abbildung 4.36 lässt sich auch durch einfache geometrische Betrachtungen beschreiben. Die Querschnittsfläche einer hypothetisch begrenzten Polymerstruktur (siehe auch Abbildung 4.32a) sollte maximal genauso groß wie die Querschnittsfläche einer Struktur mit relaxierten Polymerbürsten

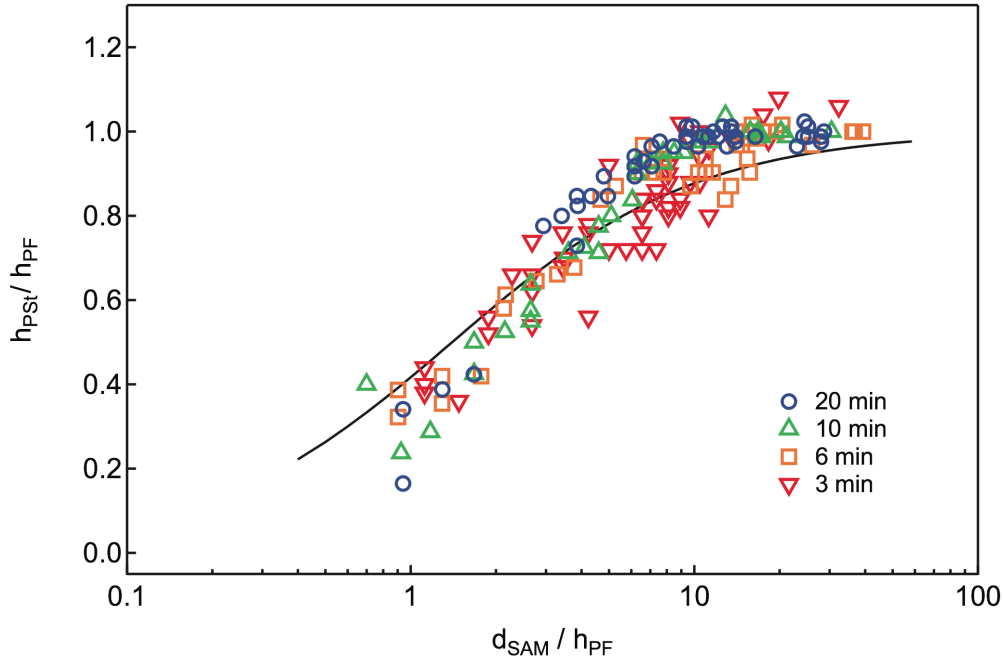


Abbildung 4.36: Skalierte PNIPAM Strukturhöhe gegen skalierte Strukturbreite nach Gleichung 4.3. Die durchgezogene Linie ergibt sich aus einem Fit der Daten nach Gleichung 4.5 mit $c = 1.4$. Die halblogarithmische Auftragung erlaubt einen direkten Vergleich mit den Referenzen [134] und [135].

(Abbildung 4.32b) sein, es gilt also $h_{PF} \cdot d_{SAM} \leq h_{PSt} \cdot d_{PSt}$. Bei hohen Pfropfdichten führt diese Beziehung zu

$$\frac{h_{PSt}}{h_{PF}} = \frac{d_{SAM}}{d_{PSt}}. \quad (4.4)$$

Weiterhin ist $\Delta d \approx h_{PF}$ und damit $d_{PSt} = c \cdot h_{PF} + d_{SAM}$ mit $c \approx 2$. Das führt dann zu

$$\frac{h_{PSt}}{h_{PF}} = \frac{d_{SAM} / h_{PF}}{d_{SAM} / h_{PF} + c}. \quad (4.5)$$

Die Kurve in Abbildung 4.36 ist ein Fit der experimentellen Daten nach Gleichung 4.5 mit $c = 1.4$. Das Skalierungsverhalten kleiner PNIPAM-Strukturen mit hohen Pfropfdichten lässt sich also auch geometrisch beschreiben. Gleichung 4.5 stellt daher eine nützliche Masterkurve dar, die einfach zu berechnen ist und für techni-

sche Anwendungen wie z.B. das Design von Mikro- und Nanofluidbauteilen von Interesse sein kann.

Thermisches Schalten von PNIPAM-Strukturen

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben ist PNIPAM ein thermoresponsives Polymer mit einer Schalttemperatur von 32°C in Wasser. Werden strukturierte PNIPAM-Substrate in kaltes Wasser gegeben, so kann die Polymerschicht auf das Dreifache ihrer trockenen Höhe quellen [73]. Wird die Temperatur des Wassers auf über 32°C erhöht, kollabieren die Polymerketten und die Höhe der Polymerschicht nimmt wieder ab. Dieser Effekt sollte es möglich machen, kleine Strukturen durch Änderung der Temperatur zu schließen und zu öffnen. Um dieses Verhalten zu untersuchen, wurden ODS-Monoschichten bei verschiedenen Leistungen und Pulsweiten strukturiert, funktionalisiert und PNIPAM angebunden. Die so präparierten Substrate wurden in eine Glasschale mit Wasser gegeben und mittels eines Lichtmikroskops bei verschiedenen Temperaturen charakterisiert. Hierbei wurden die lichtmikroskopischen Bilder mit Hilfe eines Wasserimmersionsobjektivs aufgenommen und die mit Wasser gefüllte Glasschale mit Hilfe eines Peltier-Elements erwärmt. Die Lochdurch-

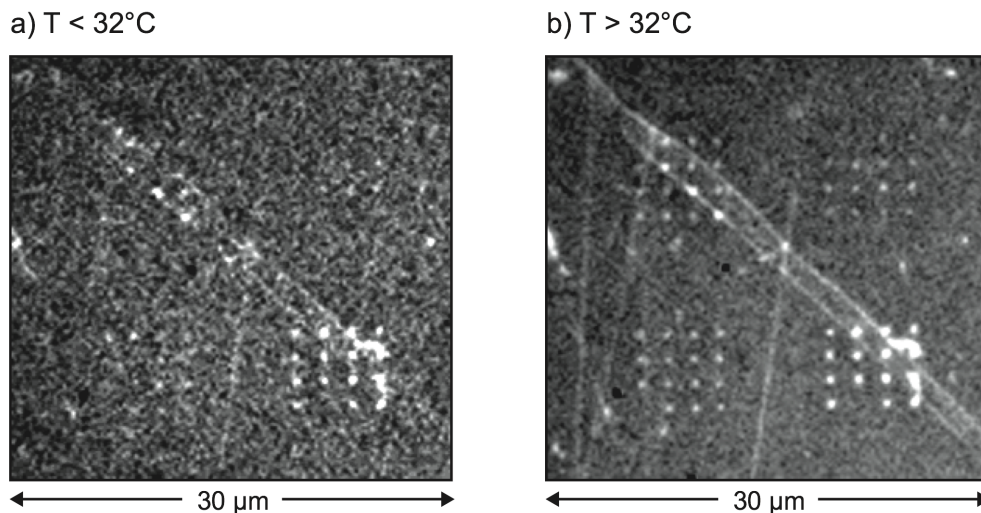


Abbildung 4.37: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer strukturierten PNIPAM-Oberfläche (Strukturierung von OTS mit $P = 303 \text{ mW}$ und Lochfelder oben: $\tau = 1 \text{ ms}$, 0.5 ms sowie Lochfelder unten: $\tau = 2 \text{ ms}$, 5 ms mit anschließender Anbindung von PNIPAM) im a) kalten, gequollenen und b) warmen, kollabierten Zustand. Die Polymerschichtdicke beträgt etwa 50 nm im kollabierten Zustand (Polymerisationszeit $t = 25 \text{ min}$) [136].

messer nahmen bei Temperaturen oberhalb von 32°C zu, da die Polymerketten in diesem Temperaturbereich kollabierten und nicht mehr gestreckt waren (und so nicht mehr in die Strukturen hineinreichen konnten). Mit einer PNIPAM-Schichtdicke von 50 nm im kollabierten Zustand ist es theoretisch möglich, Löcher mit einem Durchmesser von bis zu 150 nm vollständig zu öffnen und schließen. Das Schaltverhalten zeigen die lichtmikroskopischen Aufnahmen einer strukturierten PNIPAM-Oberfläche unter Wasser im kalten ($T < 32^{\circ}\text{C}$) und im warmen ($T > 32^{\circ}\text{C}$) Zustand in Abbildung 4.37. Zu sehen sind hier Punktmuster, die bei verschiedenen Pulsängen erzeugt wurden. Die Polymerschichtdicke beträgt etwa 50 nm im kollabierten Zustand. Man kann erkennen, dass Löcher, die im warmen, kollabierten Zustand geöffnet sind, durch das Quellen des Polymers im kalten Zustand geschlossen werden können [136]. Mit dickeren Polymerschichten sollten sich so auch größere Strukturen öffnen und schließen lassen.

4.2.2 Funktionalisierung strukturierter HDT-Monoschichten auf Au/Si

Strukturierte HDT-Monoschichten können nicht nur wie zuvor beschrieben nasschemisch geätzt werden, die strukturierten Bereiche können auch mit anderen Thiolmolekülen funktionalisiert werden (siehe auch Abbildung 4.2d). Dies wurde zunächst mit Hilfe des hydrophilen MHDS und des hydrophoben PFDT untersucht, sowie anschließend im Hinblick auf die Anbindung von PNIPAM mit Hilfe von MUD (siehe auch Abbildung 4.1).

Zur Funktionalisierung mit MHDS wurden die Au/Si-Substrate direkt nach der Strukturierung einer HDT-Monoschicht in eine millimolare Lösung von MHDS in Ethanol getaucht und über Nacht unter Argon beschichtet. So konnten hydrophile Punkt- und Linienmuster mit umliegenden hydrophoben Bereichen (HDT) präpariert werden. Die Charakterisierung dieser Substrate mittels AFM erwies sich als schwierig, da die MHDS Moleküle auf dem erzeugten Muster die gleiche Kettenlänge besitzen wie die HDT Moleküle in den angrenzenden Bereichen und somit in einer Topographieaufnahme theoretisch nicht zu unterscheiden sind. In LFM-Aufnahmen (*Lateral Force Microscopy*) ist ein Unterschied im Reibungskontrast zu erkennen, aus diesem kann aber nicht darauf geschlossen werden, ob die strukturierte Fläche mit einem anderen Thiol bedeckt ist oder nicht. Hydrophile Flächen kann man allerdings leicht durch Kondensation von Wassertröpfchen auf der Substratoberfläche sichtbar machen. Hierzu wurden die Substrate mit Hilfe eines Peltier-Elements an Luft langsam abgekühlt, bis Luftfeuchtigkeit auf ihren Oberflä-

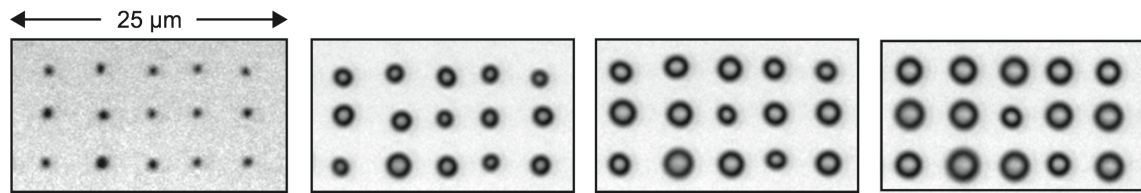


Abbildung 4.38: Lichtmikroskopische Aufnahmen: Kondensation von Wassertropfen auf einer mit Pulsen strukturierten HDT-Monoschicht. Die Strukturen wurden in einem zweiten Funktionalisierungsschritt mit MHDS gefüllt. Die Wassertropfen kondensieren beim Abkühlen des Substrats (von links nach rechts) nur auf den hydrophilen Strukturen (MHDS).

chen kondensierte. Die Charakterisierung der Oberflächen erfolgte mittels Lichtmikroskopie. Abbildung 4.38 zeigt die Kondensation von Wassertropfen auf einer mit Pulsen strukturierten und anschließend mit MHDS funktionalisierten Probe. Man kann erkennen, dass die Wassertropfen beim Abkühlen des Substrats immer größer wurden und nur auf den hydrophilen MHDS-Strukturen kondensierten. Wurde hingegen eine strukturierte HDT-Schicht, die anschließend nicht mit MHDS funktionalisiert wurde, abgekühlt, so kondensierten spontan statistisch verteilt auf der Oberfläche Wassertropfen (siehe Abbildung 4.39). Dies lässt darauf schließen, dass die Funktionalisierung mit MHDS auf den strukturierten Flächen erfolgreich war und dass die umliegende HDT Schicht von der zweiten Beschichtung nicht beeinflusst wurde, es scheinen keine Austauschreaktionen abgelaufen zu sein [137].

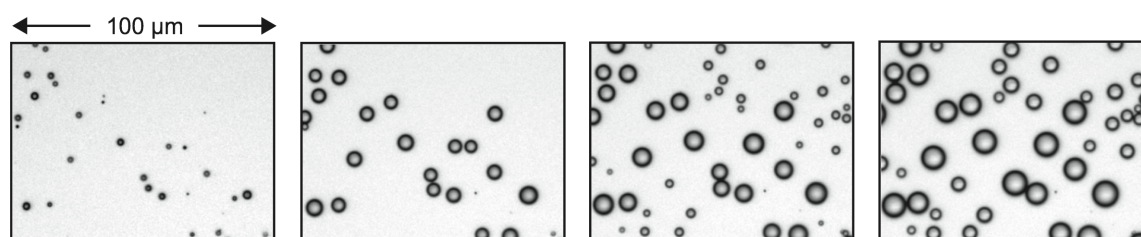


Abbildung 4.39: Lichtmikroskopische Aufnahmen: Kondensation von Wassertropfen auf einer mit vertikalen Linien strukturierten HDT-Monoschicht (Abstand 10 µm) ohne weitere Funktionalisierung. Die Wassertropfen kondensieren beim Abkühlen des Substrats (von links nach rechts) ungeordnet auf der gesamten Oberfläche. Die mit dem Laser erzeugten Strukturen lassen sich im Lichtmikroskop nicht erkennen. Anhand von Markierungen auf der Oberfläche (außerhalb der hier abgebildeten Bereiche) ließ sich der strukturierte Bereich aber eindeutig identifizieren.

Um dies genauer zu untersuchen, wurde eine HDT-Monoschicht mit einem Linienmuster strukturiert (DPSS-Laser mit $\lambda = 532 \text{ nm}$), mit MHDS funktionalisiert und dann mit Hilfe von AFM/LFM, REM und SAES charakterisiert. In Abbildung 4.40 sind die funktionalisierten Linien als dunkle Bereiche in einer REM-Aufnahme (a) und in einer LFM-Aufnahme (b) gut zu erkennen und scharf abgegrenzt von der umliegenden HDT-Monoschicht. Dies sieht man auch in einer Topographieaufnahme (siehe Anhang, Abbildung 6.7). Theoretisch sollte hier kein Höhenunterschied zwischen der HDT-Schicht und den mit MHDS funktionalisierten Strukturen zu beobachten sein, da beide Moleküle die gleiche Kettenlänge besitzen. Weil die hydrophobe HDT-Schicht und die hydrophile MHDS-Schicht aber einen hohen Reibungskontrast aufweisen, können Probleme bei der Höhenmessung auftreten [138]. Abbildung 4.40c) zeigt eine SAES-Aufnahme für Sauerstoff. Die mit MHDS funktionalisierten

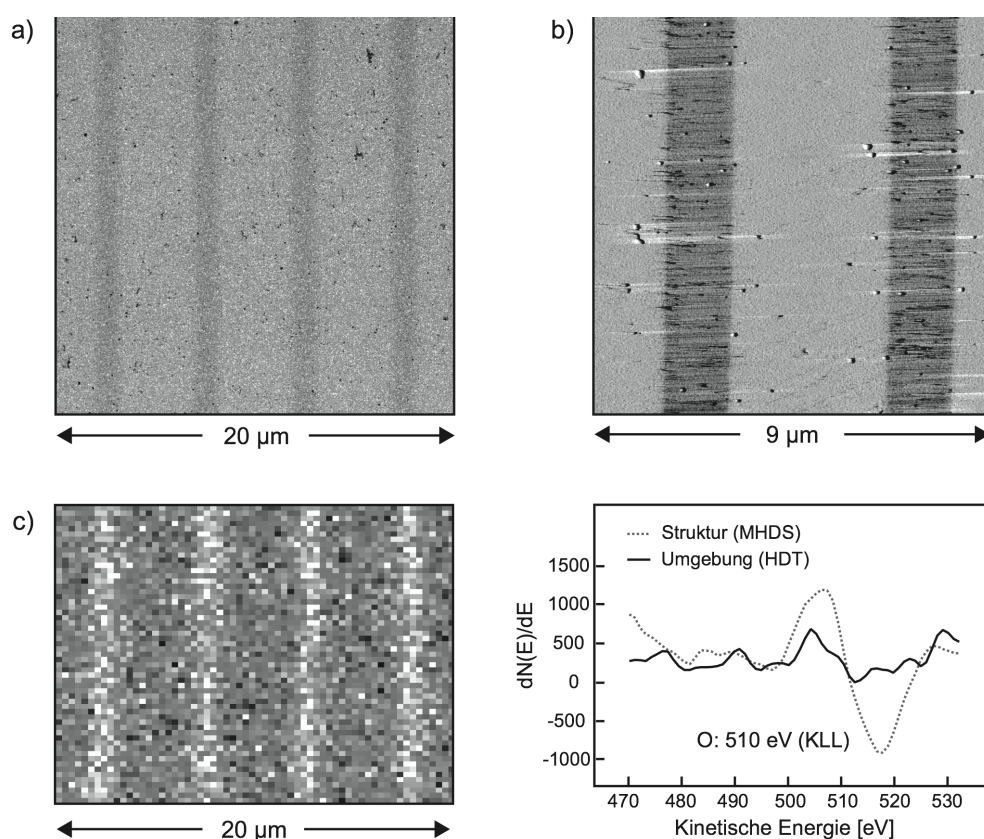


Abbildung 4.40: Charakterisierung einer mit einem Linienmuster strukturierten HDT-Monoschicht. Die Linien wurden nach der Strukturierung mit MHDS beschichtet. a) REM-Aufnahme, b) LFM-Aufnahme und c) SAES-Aufnahme und Spektrum für Sauerstoff auf und neben einer Linie.

Linien erscheinen hier als helle Bereiche, da die Säuregruppe des MHDS zwei Sauerstoffatome besitzt, während die HDT Moleküle keinen Sauerstoff enthalten. Die zugehörigen Auger-Spektren wurden auf einer funktionalisierten Linie bzw. auf der angrenzenden HDT-Monoschicht aufgenommen. Im Spektrum des HDT-Bereiches ist annähernd kein Sauerstoff zu erkennen. Die Strukturen lassen sich also sehr gut mit MHDS funktionalisieren. Die strukturierten und funktionalisierten Substrate könnten nun noch weiter funktionalisiert werden, z.B. durch die lokale Anbindung von Proteinen an die terminalen Säuregruppen des MHDS.

Die Funktionalisierung von Strukturen mit dem hydrophoben PFDT wurde ähnlich untersucht. Hierfür wurden frisch strukturierte HDT-Monoschichten (DPSS-Laser mit $\lambda = 532$ nm) in eine millimolare Lösung von PFDT in Ethanol getaucht und unter Argon 72 h lang beschichtet. Auch hier wurde eine auf diese Weise mit einem funktionalisierten Linienmuster präparierte Probe mittels AFM/LFM, REM und SAES charakterisiert. In Abbildung 4.41 sind die funktionalisierten Linien wieder als dunkle Bereiche in einer REM-Aufnahme (a) und in einer LFM-Aufnahme (b) zu beobachten. Zu erkennen sind die Linien auch in der Topographieaufnahme (siehe Anhang, Abbildung 6.8). Vor allem in der LFM-Aufnahme ist hier allerdings ein dunkler Innenbereich und ein hellerer Randbereich der Linien zu sehen. Außerdem ist im Rücklauf des Topographiesignals eine schmalere Linie zu erkennen. Dies lässt sich z.B. durch eine unvollständige Desorption des HDT oder durch eine unvollständige Beschichtung mit PFDT in den Randbereichen der Linien erklären. Die Breite des inneren Bereichs beträgt hierbei ca. 540 nm und die Breite der gesamten Linie ca. 1.49 μm . Abbildung 4.41c) zeigt eine SAES-Aufnahme für Fluor. Die mit PFDT funktionalisierten Linien erscheinen hier als helle Bereiche, da ein PFDT Molekül 17 Fluoratome besitzt, während die HDT Moleküle kein Fluor enthalten. Die zugehörigen Auger-Spektren wurden wieder auf einer funktionalisierten Linie bzw. auf der angrenzenden HDT-Monoschicht aufgenommen. Im Spektrum des HDT-Bereiches ist annähernd kein Fluor zu erkennen. Die Strukturen lassen sich also selektiv mit PFDT funktionalisieren. In der SAES-Aufnahme kann man (vermutlich aufgrund der niedrigen Auflösung des Bildes) nur einen Bereich in den Linien erkennen. Die Gesamtbreite einer Linie beträgt hier etwa 1.34 μm . Dieser Wert entspricht ungefähr dem der Gesamtbreite der Linien aus der LFM-Aufnahme und spricht dafür, dass die gesamte Linienbreite mit PFDT funktionalisiert wurden.

Eine dritte Funktionalisierungsreihe erfolgte mit MUD, an das in weiteren Schritten PNIPAM angebunden wurde. Hierfür wurden HDT-Monoschichten mit Linienmus-

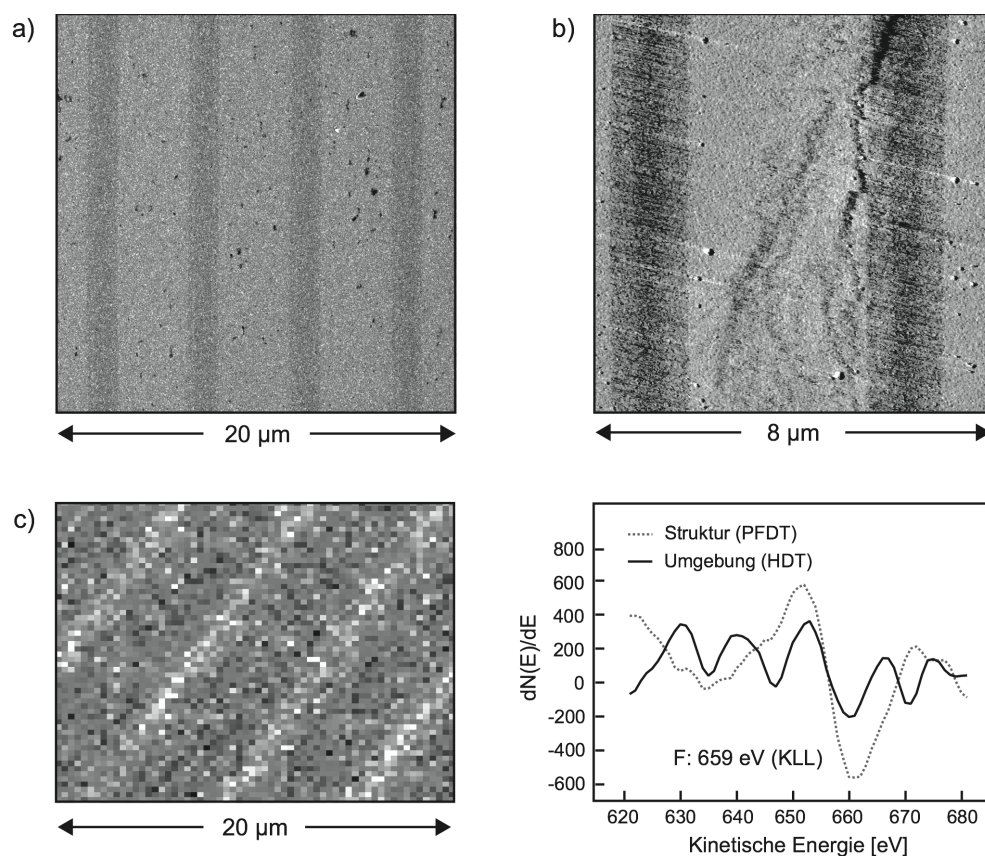


Abbildung 4.41: Charakterisierung einer mit einem Linienmuster strukturierten HDT-Monoschicht. Die Linien wurden nach der Strukturierung mit PFDT beschichtet. a) REM-Aufnahme, b) LFM-Aufnahme und c) SAES-Aufnahme und Spektrum für Fluor auf und neben einer Linie.

tern strukturiert und anschließend durch Eintauchen in eine millimolare MUD Lösung in Ethanol unter Argon über Nacht beschichtet. In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Ulbricht der Universität Duisburg-Essen wurde danach, wie schon bei der Anbindung von PNIPAM an aminoterminierte ODS-Monoschichten auf SiO_2/Si , das Substrat zur Immobilisierung des ATRP-Initiators in eine α -Bromisobuttersäurebromidlösung getaucht und anschließend die ATRP mit NIPAM und Kupfer(I)-bromid als Katalysator durchgeführt. Die Anbindung des Initiators erfolgte in diesem Fall über die Hydroxylgruppe des MUD (siehe Abbildung 4.42). Die Konzentration des NIPAM betrug 3 mol/L und die Dauer der Polymerisation t wurde zwischen 3 und 45 min variiert. Ein Diagramm zur zeitlichen Entwicklung der PNIPAM-Schichtdicke befindet sich im Anhang (Abbildung 6.9).

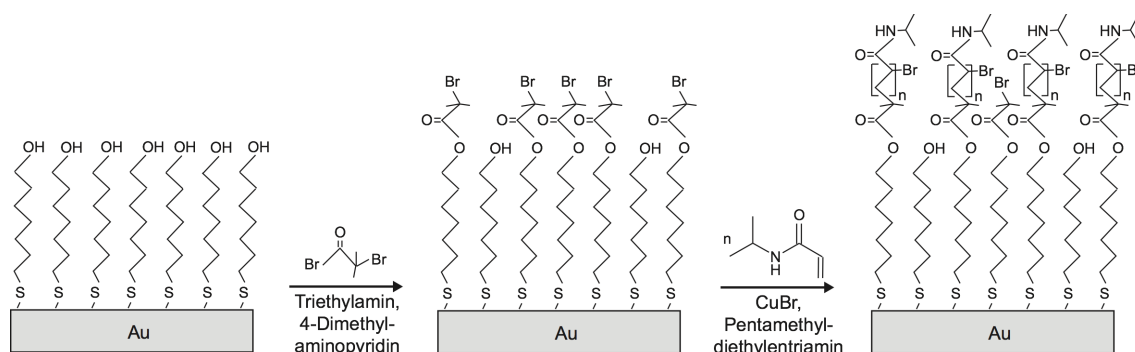


Abbildung 4.42: Reaktionsschema zur Anbindung des Initiators an MUD auf Au/Si und anschließender ATRP mit NIPAM.

Abbildung 4.43 zeigt eine AFM-Aufnahme eines strukturierten und mit MUD funktionalisierten Au/Si-Substrats nach der ATRP mit NIPAM. Diese Substrate sind komplementär zu den zuvor beschriebenen strukturierten und mit PNIPAM funktionalisierten ODS-Monoschichten auf SiO_2/Si . Während bei den ODS-Monoschichten die unstrukturierten Bereiche aminofunktionalisiert und dann mit PNIPAM beschichtet wurden, wurden bei den HDT-Monoschichten die strukturierten Bereiche mit MUD funktionalisiert und mit PNIPAM beschichtet. Die Höhe der Polymerschicht in Abbildung 4.43 beträgt etwa 25 nm. Das PNIPAM wächst selektiv auf den mit MUD funktionalisierten Strukturen, während die Polymerisation auf den umliegenden mit HDT beschichteten Bereichen vernachlässigbar klein ist. Generell wirkt die Polymerschicht allerdings etwas ungleichmäßiger als bei den aminofunktionalisierten ODS-

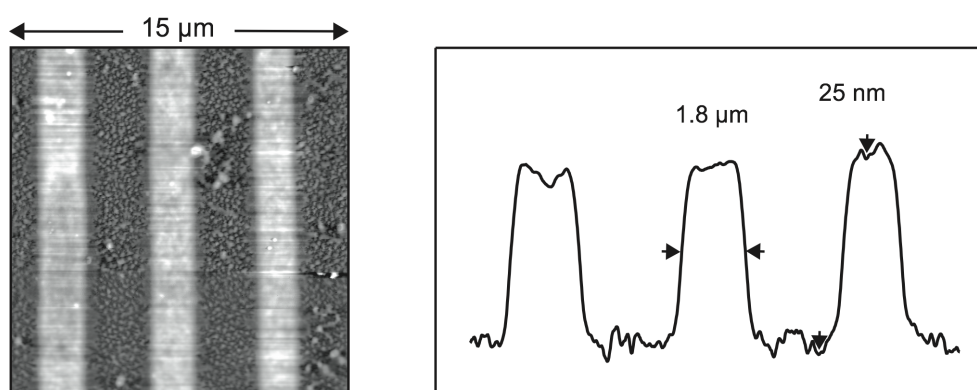


Abbildung 4.43: AFM-Aufnahme und über 100 aufeinander folgende horizontale Rasterlinien gemitteltes Höhenprofil einer strukturierten HDT-Monoschicht. Die Strukturen wurden zuerst mit MUD und anschließend mit PNIPAM beschichtet (Polymerisationszeit $t = 45$ min).

Schichten auf SiO_2/Si . Auch die Dicke der Polymerschicht war hier deutlich geringer. Obwohl eine höhere NIPAM-Konzentration verwendet wurde, betrug diese nach 45 min nur 25 nm, während die Dicke der Polymerschicht auf den aminofunktionalisierten ODS-Monoschichten nach 20 min schon bei etwa 42 nm lag. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass entweder die Funktionalisierung der strukturierten Linien mit MUD nicht vollständig war, oder die Polymerisation nicht in gleichem Maße wie auf den aminofunktionalisierten ODS-Schichten verlief. Aufgrund der hohen Reaktivität des Initiators α -Bromisobuttersäurebromid kann hier von einer fast vollständigen Umsetzung der vorhandenen Hydroxylgruppen ausgegangen werden [72]. Allerdings beobachteten Bao et al. für die ATRP von verschiedenen Polymeren systematisch niedrigere Polymerisationsraten auf Goldoberflächen als auf Siliciumoberflächen [36]. Wurde die Polymerisation nicht durch eine SAM direkt auf der Goldoberfläche initiiert sondern über eine schon vorhandene Polymerschicht, so trat dieses Verhalten nicht auf. Dies deutet darauf hin, dass bei der ATRP entstehende Radikale durch die Goldoberfläche gequencht werden und könnte so die hier beobachteten dünneren Polymerschichten auf Goldoberflächen erklären.

Weiterhin waren bei hohen Laserleistungen und kleinen Schreibgeschwindigkeiten zwei Bereiche in den mit PNIPAM beschichteten Linien zu erkennen: in den Randbereichen ist die Polymerschicht dicker als im inneren Bereich der Linien. Dieses Verhalten ließ sich bei allen untersuchten Polymerisationszeiten beobachten und ist in Abbildung 4.44 exemplarisch für eine Polymerisationszeit von 8 min dargestellt. Wie man in den Höhenprofilen erkennen kann, ist dies bei hohen Leistungen (Abbildung 4.44a) für alle Schreibgeschwindigkeiten zu beobachten, bei etwas niedrigeren Leistungen nur für kleine Schreibgeschwindigkeiten (Abbildung 4.44b) und bei noch niedrigeren Leistungen tritt der Effekt gar nicht auf (Abbildung 4.44c). Bei Polymerisationszeiten von 3 min und 45 min findet sich das gleiche Verhalten (siehe Anhang, Abbildung 6.10 und Abbildung 6.12).

Um dies genauer zu untersuchen, wurden für eine konstante Polymerisationszeit von 8 min die Höhe des Rands h_{Rand} und die Gesamtbreite $d_{\text{außen}}$ sowie die Höhe h_{Mitte} und Breite d_{innen} des Innenbereichs der mit PNIPAM beschichteten Linien gemessen und in Abhängigkeit von der Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit aufgetragen (siehe Abbildung 4.45). Zur Bestimmung der Breiten d_{innen} und $d_{\text{außen}}$ wurde jeweils die erste Ableitung (dh/dx) des Topographiesignals einer Linie herangezogen. d_{innen} ergab sich aus dem Abstand der zweiten und dritten signifikanten Extremstelle der ersten Ableitung, $d_{\text{außen}}$ aus dem Abstand der ersten und vierten

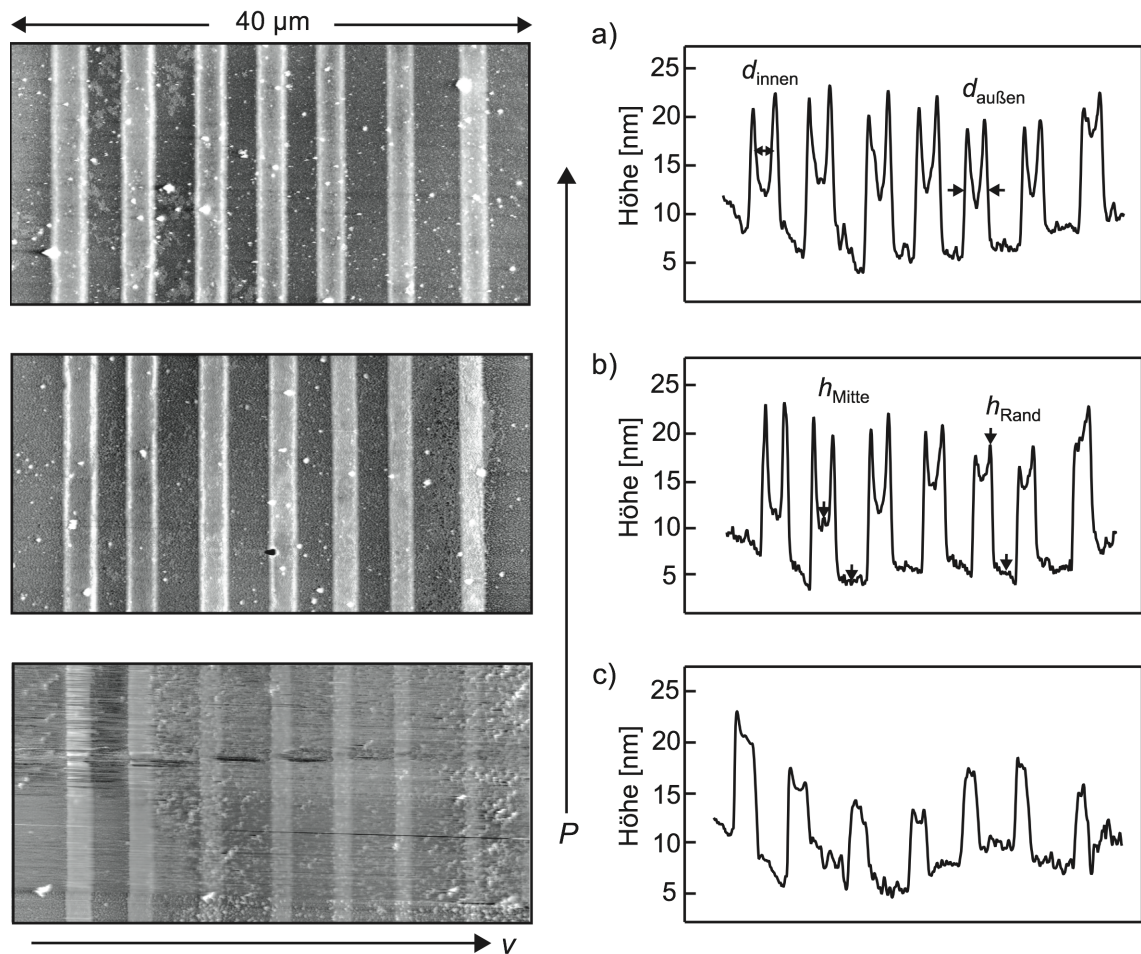


Abbildung 4.44: Strukturierte und mit PNIPAM beschichtete HDT-Monoschichten mit einer Polymerisationszeit $t = 8$ min, verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten v sowie a) $P = 324$ mW, b) $P = 294$ mW und c) $P = 235$ mW. Bei hohen P und kleinen v sind niedrigere Innenbereiche in den Profilen der Linien zu erkennen.

signifikanten Extremstelle einer Linie. In dem Parameterbereich, in dem breite Linien entstehen (also bei hohen Leistungen und langen Belichtungszeiten), trat auch der Randeffect auf. Die Breite der Ränder lag hierbei konstant zwischen 400 und 500 nm, unabhängig von der Gesamtbreite der Linien. Die Höhe der Ränder nahm mit steigender Schreibgeschwindigkeit ab, während die Höhe der Innenbereiche variierte, bzw. leicht zunahm. Auch dieses Verhalten war dem bei Polymerisationszeiten von 3 min und 45 min sehr ähnlich (siehe Anhang, Abbildung 6.11 und Abbildung 6.13).

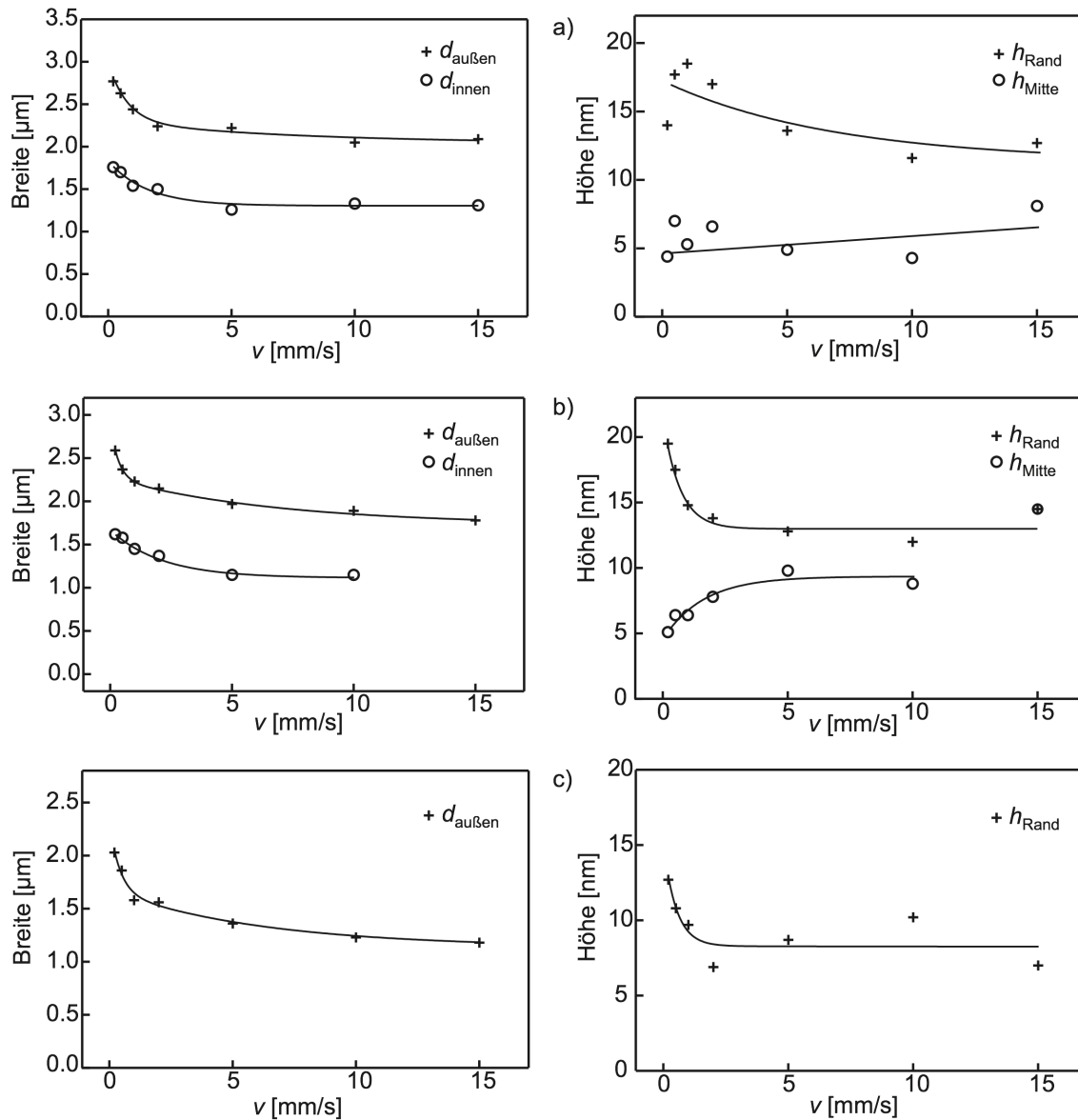


Abbildung 4.45: Höhe und Breite der Strukturen aus Abb. 4.44 in Abhängigkeit von der Schreibgeschwindigkeit v und der Laserleistung P mit a) $P = 324$ mW, b) $P = 294$ mW und c) $P = 235$ mW.

Eine Erklärung für die erhöhten Randbereiche zu finden ist schwierig, bei insgesamt breiten Strukturen entstehen evt. auch breite Randbereiche bei der Strukturierung, in denen die HDT-Monoschicht nur teilweise abgetragen wird. Die Bildung eines Randbereiches konnte schon bei der Funktionalisierung von Strukturen mit PFDT beobachtet werden, auch hier betrug die Breite der Ränder etwa 475 nm. Das

könnte bedeuten, dass die Beschichtung von Strukturen mit MUD nicht vollständig verläuft und der ATRP-Initiator nur an einem Teil der Thiolmoleküle im Randbereich angebunden wird. Plunkett et al. erhielten allerdings bei einer abnehmenden Initiatordichte und ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen eine geringere PNIPAM-Schichtdicke [38]. Zur genauen Klärung dieses Verhaltens müssten daher noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

5 Zusammenfassung

Ultradünne organische Schichten wie z.B. *Self Assembled Monolayers* haben in den letzten Jahrzehnten eine große Bedeutung bei der Funktionalisierung von Festkörperoberflächen erreicht [8,10]. Durch die Strukturierung dieser Schichten lassen sich chemische Template erzeugen, die zum Aufbau komplexer Oberflächenstrukturen verwendet werden können [7,8]. Für Anwendungen in der Mikrofluid- und Membrantechnologie sind z.B. Template für die gezielte Anbindung von Polymeren von großem Interesse [15,66]. Für die Herstellung dieser Template ist es wichtig, einfach anzuwendende Techniken zur Strukturierung organischer Schichten zu finden. Vor diesem Hintergrund beschreibt die vorliegende Arbeit die Laserstrukturierung verschiedener schwach gebundener Schichten und die Möglichkeiten ihrer Funktionalisierung.

Zuerst wurde die photothermische Strukturierung von Organothioldisulfidmonoschichten auf Au/Si untersucht. Hierfür wurden Hexadecanthioldisulfidmonoschichten nasschemisch auf Goldfilmen präpariert und danach mit Hilfe eines fokussierten Ar^+ -Lasers ($\lambda = 514 \text{ nm}$) strukturiert. Der experimentelle Aufbau der Laserstrukturierung an Luft konnte hierbei im kontinuierlichen Modus zur Erzeugung von Linienmustern oder im gepulsten Modus zur Erzeugung von Punktmustern verwendet werden. Die lokale Erwärmung der Substratoberfläche während der Laserstrukturierung führte

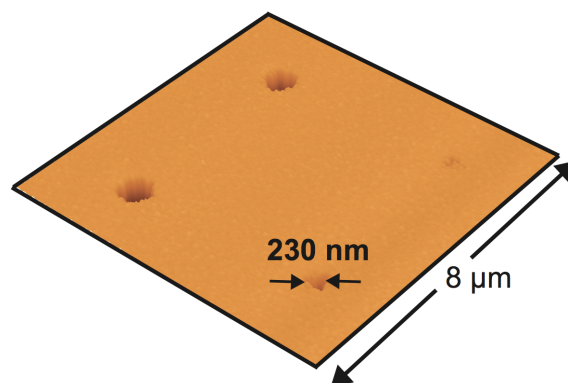


Abbildung 5.1: 3D-Abbildung einer strukturierten und geätzten HDT-Monoschicht auf Au/Si.

zu einer Desorption der Thiolmoleküle. Die erzeugten Muster wurden zunächst durch nasschemisches Ätzen in einer Ferricyanid/Thiosulfat-Lösung selektiv in den Goldfilm übertragen. Dieser Vorgang vergrößert den Höhenunterschied zwischen den strukturierten und den umliegenden Bereichen und erwies sich daher als hilfreich bei der anschließenden Charakterisierung mittels Rasterkraftmikroskopie. Durch Variation der Laserleistung und der Pulslänge ließen sich Strukturen mit Durchmessern von $2.4\ \mu\text{m}$ bis etwa $250\ \text{nm}$ herstellen. Durch das Schreiben von Linien mit sehr kleinen Abständen und anschließendem Ätzen konnten Goldstege mit einer Höhe von knapp $40\ \text{nm}$ (der Dicke des Goldfilms) und Breiten von nicht mehr als $250\ \text{nm}$ erzeugt werden. Die Größe dieser Strukturen liegt damit weit unterhalb des Durchmessers des verwendeten Laserspots von etwa $2.8\ \mu\text{m}$ und sogar unterhalb der verwendeten Wellenlänge des Laserlichts (siehe auch Abbildung 5.1). Weiterhin sind diese Strukturen um etwa zwei Größenordnungen kleiner als die von Shadnam et al. durch photothermische Laserstrukturierung erzeugten Linien mit einer minimalen Breite von $20\ \mu\text{m}$ (bei Verwendung eines fokussierten Laserspotsdurchmessers von $22\ \mu\text{m}$) [114].

Um diese Ergebnisse genauer zu verstehen, wurde mit Hilfe eines photothermischen Modells eine thermokinetische Analyse der ermittelten Daten durchgeführt. Hierfür wurden zunächst stationäre Temperaturprofile für die zur Strukturierung verwendeten Laserleistungen berechnet. Zusammen mit der lokalen Belichtungszeit konnte dann eine Arrhenius-Auftragung angefertigt und eine Aktivierungsenergie von $E_A = 145 \pm 7\ \text{kJ/mol}$ sowie ein präexponentieller Faktor von $A = 10^{-18.2 \pm 0.8}\ \text{s}$ für die Strukturierung von HDT auf Au/Si ermittelt werden. Diese Werte sind vergleichbar mit den Ergebnissen von Studien zur Kinetik der thermischen Desorption von Alkanthiolen auf Goldoberflächen [60,118,121]. Weiterhin ergab eine Strukturierung von HDT-Monoschichten im Ultrahochvakuum ähnliche Werte für die kinetischen Parameter. So konnte der Einfluss von Sauerstoff und Wasser auf den Strukturierungsprozess ausgeschlossen werden. Trotz der vergleichsweise viel kleineren Aktivierungsenergie für die photothermische Strukturierung von HDT auf Au/Si konnten hier annähernd so kleine Strukturen erzeugt werden, wie bei der Strukturierung von Octadecylsiloxanmonoschichten auf SiO_2/Si [35]. Das bedeutet, dass auch der hier untersuchte Prozess stark nichtlinear von der Laserleistung abhängt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die photothermische Strukturierung eines zweiten schwach gebundenen Schichtsystems untersucht. Hierfür wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Mayer der Universität Duisburg-Essen Phos-

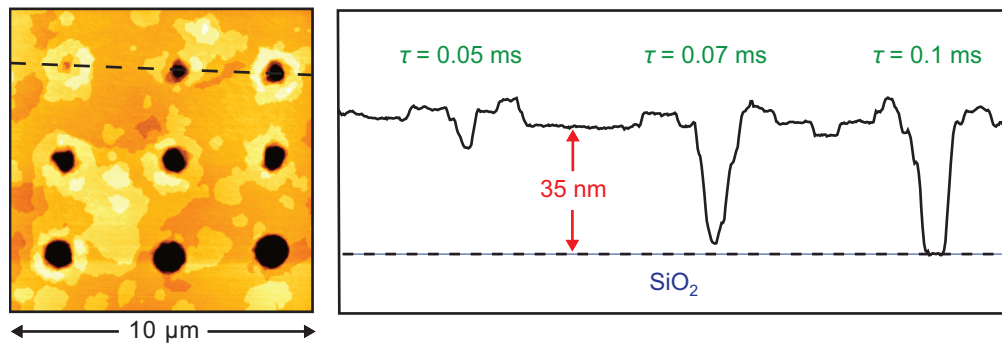


Abbildung 5.2: Topographieaufnahme einer mit einzelnen Pulsen strukturierten DOPA-Multischicht auf SiO₂/Si bei $P = 205$ mW und variierender Pulslänge von 0.05 bis 5 ms. Die gestrichelte Linie in dem Höhenprofil markiert die Substratoberfläche.

pholipidmultischichten auf SiO₂/Si mittels *Spin Coating* hergestellt. Präpariert wurden Multischichten bestehend aus einer definierten Anzahl Doppellagen der Phospholipidmoleküle 1,2-Dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphat und 1,2-Dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholin. Auch diese Schichten wurden mit Hilfe eines fokussierten Ar⁺-Lasers im kontinuierlichen Modus oder im gepulsten Modus strukturiert. Bemerkenswert ist hier, dass die Feinstruktur der Multischicht in den angrenzenden Bereichen trotz der Temperaturerhöhung erhalten blieb. Durch Variation der Laserleistung und der Pulslänge konnten bei der Strukturierung von DOPA-Multischichten Löcher mit Durchmessern von 1.8 µm bis 300 nm hergestellt werden. Weiterhin war es bei bestimmten Strukturierungsparametern möglich, eine diskrete Anzahl Doppellagen von der DOPA-Multischicht abzutragen (siehe auch Abbildung 5.2). Partiiell abgetragene Strukturen wurden innerhalb eines Tages wieder aufgefüllt und könnten genutzt werden, um Nanobausteine horizontal und vertikal in eine Phospholipidmultischicht einzubauen. Bei vollständig abgetragenen Strukturen wird der langzeitstabile Durchmesser einer Struktur von der Öffnung der untersten Lipiddoppellage bestimmt. Da die Stabilität vollständig abgetragener Strukturen vor allem für Folgeexperimente von besonderem Interesse ist, wurde die zeitliche Veränderung dieser Strukturen an Luft und in Wasser genauer untersucht. Diese Untersuchung ergab, dass durch Laserstrukturierung erzeugte Muster an Luft sowie in Wasser hierfür ausreichend stabil sind. Innerhalb von ein bis zwei Tagen waren nur leichte Veränderungen der Strukturränder zu erkennen. Allerdings war zu beobachten, dass die durch *Spin Coating* präparierten DOPA-Multischichten offenbar inhärent instabil in Wasser sind.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Funktionalisierung strukturierter Monoschichten untersucht. Hierfür wurden zunächst HDT-Monoschichten auf Au/Si nach ihrer Strukturierung nicht geätzt, sondern die Strukturen mit der hydrophilen 16-Mercaptohexadecansäure oder dem hydrophoben 1H,1H,2H,2H-Perfluordecantliol beschichtet. Diese Beschichtungen verliefen erfolgreich und selektiv auf den strukturierten Bereichen, wie Kondensationsexperimente und die Charakterisierung der Substrate u.a. mit *Scanning Auger Electron Spectroscopy* zeigten.

Im Weiteren wurde die Anbindung des thermoresponsiven Polymers Poly(N-isopropylacrylamid) zuerst anhand des bekannten Systems der Octadecylsiloxanmonoschichten auf SiO₂/Si untersucht. ODS-Monoschichten wurden strukturiert und in einer Reihe von Reaktionen terminal mit Aminogruppen funktionalisiert. An diese Aminogruppen konnten anschließend in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Ulbricht der Universität Duisburg-Essen zuerst ein Initiator und dann PNIPAM in einer radikalischen Polymerisation unter Atomtransfer angebunden werden (siehe Abbildung 5.3). Durch Variation der Reaktionszeit konnten hier verschiedene Schichtdicken von bis zu 43 nm hergestellt werden. Die Variation der Templatbreite von einigen Mikrometern bis unter 100 nm ermöglichte die Analyse des morphologischen Skalierungsverhaltens der aufgewachsenen Polymerstrukturen. Die erzeugten Polymerstrukturen waren im Allgemeinen etwas breiter als ihre Templatstrukturen und ihre Höhe nahm auf Templat mit einer Breite unter 250 nm stark ab. Insgesamt lässt sich die Höhe und Breite der Polymerstrukturen mit einer einfachen geo-

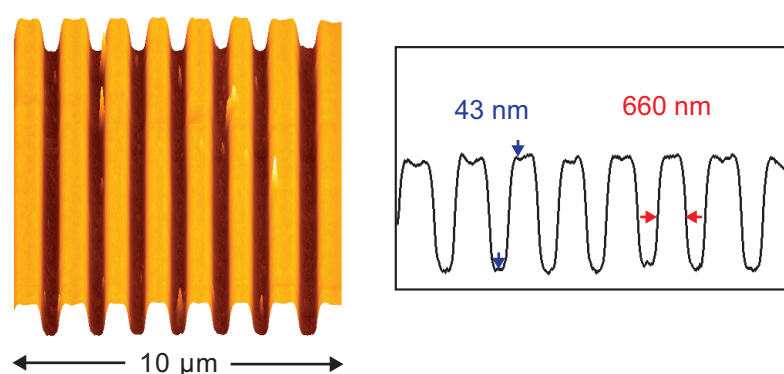


Abbildung 5.3: PNIPAM-Strukturen auf funktionalisierten ODS-Streifen bei einer Polymerisationszeit von $t = 20$ min.

metrischen Skalierungsbeziehung beschreiben, die für das Design von neuartigen Mikro- und Nanofluidbauteilen von Interesse sein könnte.

Die Anbindung von PNIPAM wurde anschließend auch auf das System der Organothiole auf Au/Si übertragen. Hierbei wurden strukturierte HDT-Monoschichten mit 11-Mercapto-1-undecanol beschichtet, an das der Initiator angebunden und danach die ATRP von PNIPAM durchgeführt wurde. Auch diese Polymerisation konnte selektiv durchgeführt werden. Die Schichtdicken lagen hier zwischen 10 und 25 nm. Bei diesem System waren allerdings bei hohen Laserleistungen und kleinen Schreibgeschwindigkeiten größere Schichtdicken in den Randbereichen als in den Innenbereiche der Linien zu erkennen, für deren Entstehung noch keine Erklärung gefunden werden konnte.

Abschließend lässt sich festhalten, dass das Verfahren der photothermischen Laserstrukturierung erfolgreich zur Strukturierung schwach gebundener Schichtsysteme eingesetzt werden konnte. Dies erweitert die Anwendungsmöglichkeiten photothermischer Laserverfahren zur nicht-linearen Strukturierung unterschiedlicher Materialien. Aus technischer Sicht ist es vorstellbar, die Strukturierung in Zukunft parallel (z.B. mit Hilfe von Mikrolinsenarrays oder Laserinterferenz) durchzuführen, was die Bearbeitungszeit noch weiter verringern würde. Da hierfür allgemein hohe Laserleistungen benötigt werden, eignen sich z.B. die relativ schwach gebundenen Organothiolmonoschichten auf Goldsubstraten gut für diese Art der Strukturierung.

Thiolmonoschichten könnten des Weiteren zur Funktionalisierung anderer Materialien genutzt werden, z.B. als Resists für nanoporöses Gold. Voruntersuchungen haben ergeben, dass die Porengröße dieser Substrate durch eine photothermische Strukturierung lokal verändert werden kann. Bei einer Beschichtung mit Thiolmolekülen wird nicht nur die Oberfläche des nanoporösen Goldes funktionalisiert, sondern auch tiefer liegende Poren. Wird ein so beschichtetes Substrat strukturiert und anschließend geätzt, so werden die strukturierten Bereiche nur in die Tiefe geätzt und nicht in die Breite. Dies könnte für verschiedene Anwendungen interessant sein, z.B. bei der Verwendung von nanoporösem Gold als Katalysator, Aktuator und bei der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie [139,140].

Im Hinblick auf Anwendungen in der Mikrofluidik wäre es in Zukunft interessant, die Schaltbarkeit der auf SiO₂/Si erzeugten PNIPAM-Strukturen weiter zu analysieren. Auch die weitere Untersuchung der Anbindung von PNIPAM auf struk-

turierten und funktionalisierten Thiolmonoschichten auf Au/Si wäre hierfür aufschlussreich. In Bezug auf die Phospholipidmultischichten wäre es von Interesse, die An- oder Einbindung anderer Phospholipidmoleküle oder Proteine nach der Strukturierung zu erforschen. Um Folgeexperimente in wässrigen Medien zu ermöglichen, wäre es hilfreich, die Strukturierung von Phospholipidmultischichten zu untersuchen, die durch andere Verfahren präpariert wurden. Auch eine Strukturierung in Lösung wäre vorstellbar.

6 Anhang

6.1 Abbildungen

In diesem Kapitel befinden sich Abbildungen, die zusätzliche Informationen zu den in Kapitel 4 diskutierten Experimenten und Ergebnissen liefern. Die Erläuterung und Zuordnung der in den Abbildungen dargestellten Diagramme oder Bilder erfolgt in der jeweiligen Abbildungsbeschriftung.

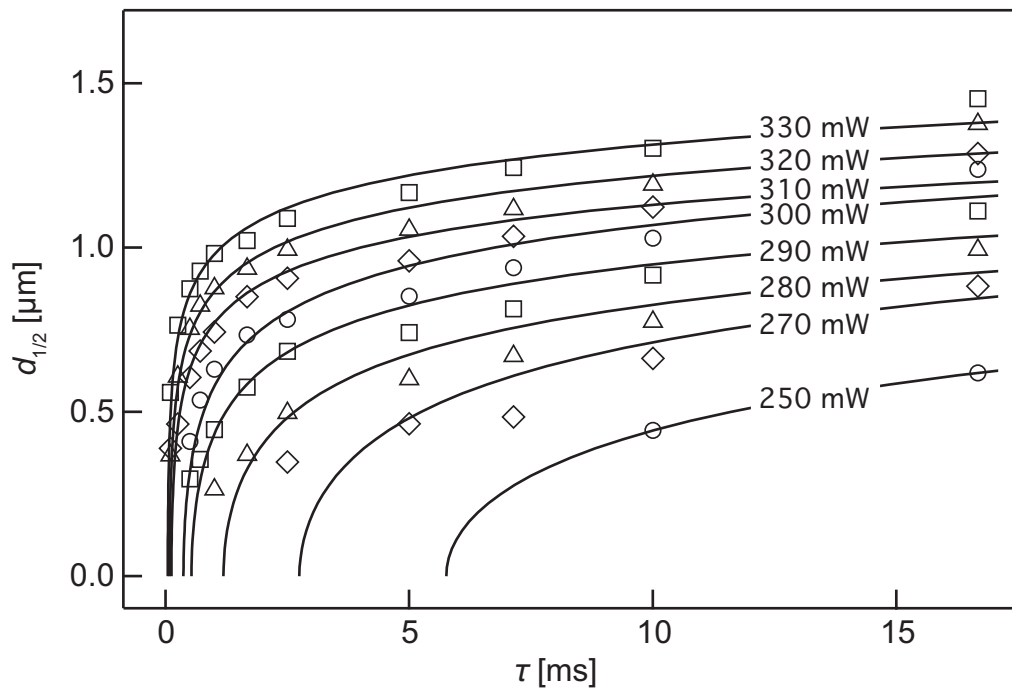


Abbildung 6.1: Strukturierung von MHDS-Monoschichten auf Au/Si: Abhängigkeit des Strukturdurchmessers $d_{1/2}$ bei halber Tiefe von der Laserleistung P und der Pulslänge τ . Die Linien dienen der Orientierung.

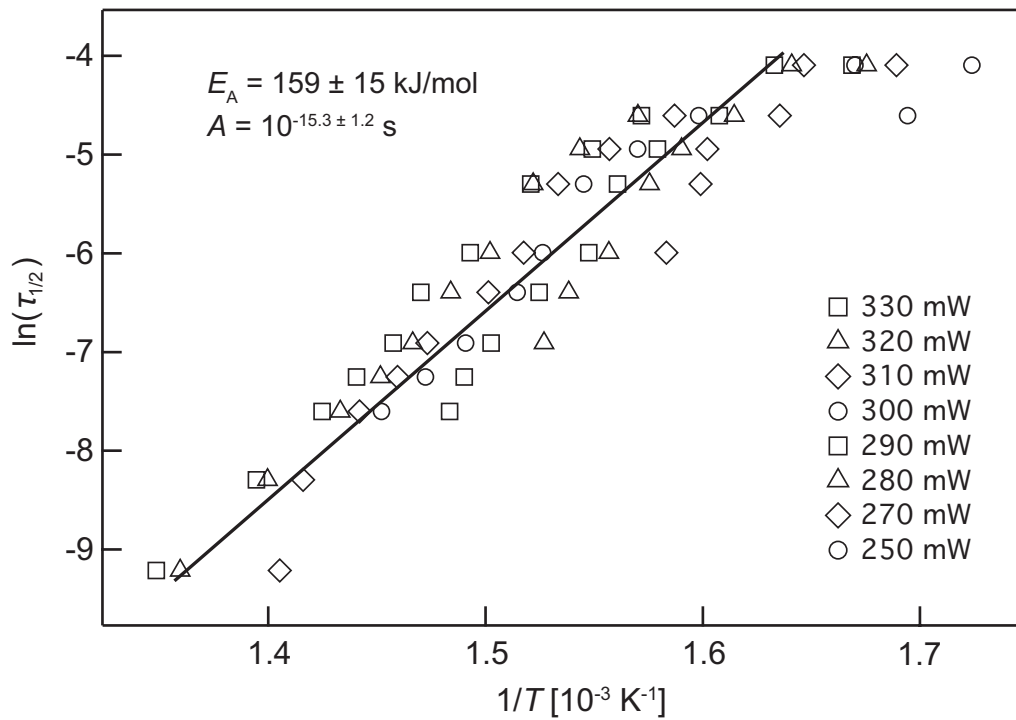


Abbildung 6.2: Arrhenius-Diagramm zur thermokinetischen Analyse der Strukturierung von MHDS auf Au/Si (basierend auf den Daten aus Abb. 6.1). Für die Auswertung wurden die Parameter $\omega_{2e} = 1.4 \text{ } \mu\text{m}$, $\kappa = 1.5 \text{ W/K}\cdot\text{cm}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $T_k = 99 \text{ K}$ und $R = 0.62$ verwendet. Für jeden Datensatz wurde mit Hilfe eines linearen Fits eine Aktivierungsenergie sowie ein präexponentieller Faktor berechnet. Diese Werte wurden dann zur Bestimmung der kinetischen Parameter für die Strukturierung von MHDS-Monoschichten auf Au/Si gemittelt. Die Gerade in diesem Diagramm wurde mit Hilfe der Mittelwerte erstellt.

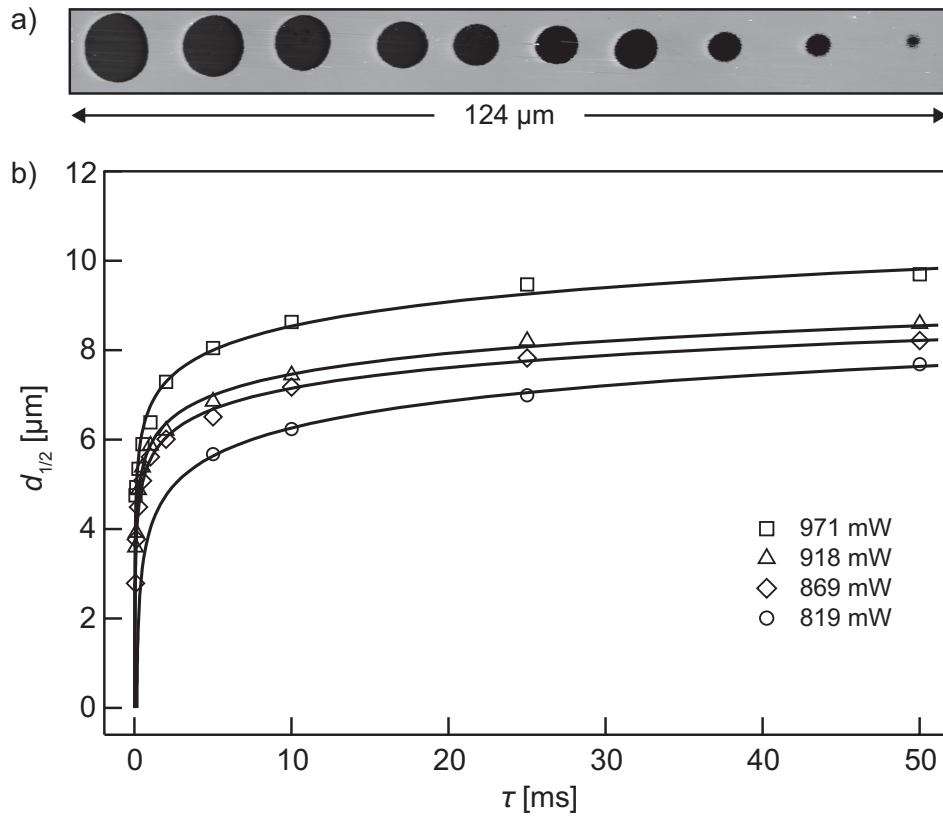


Abbildung 6.3: Strukturierung von HDT-Monoschichten auf Au/Si im UHV (mit $\omega_{2e} = 6 \mu\text{m}$): a) AFM-Aufnahme einer mit Pulsen strukturierten und anschließend geätzten HDT-Monoschicht mit $P = 971 \text{ mW}$ und abnehmender Pulslänge τ von links nach rechts (50 ms bis 0.05 ms). b) Abhängigkeit des Strukturdurchmessers $d_{1/2}$ bei halber Tiefe von der Laserleistung P und der Pulslänge τ . Die Linien dienen der Orientierung.

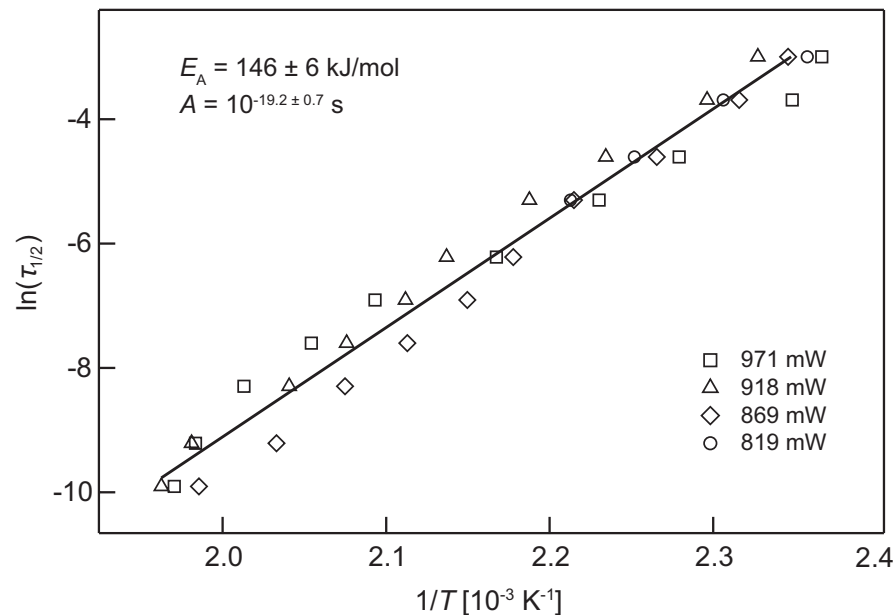


Abbildung 6.4: Arrhenius-Diagramm zur thermokinetischen Analyse der Strukturierung von HDT auf Au/Si im UHV (basierend auf den Daten aus Abb. 6.3). Für die Auswertung wurden die Parameter $\omega_{2e} = 6.0 \text{ } \mu\text{m}$, $\kappa = 1.5 \text{ W/K} \cdot \text{cm}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $T_k = 99 \text{ K}$ und $R = 0.62$ verwendet. Für jeden Datensatz wurde mit Hilfe eines linearen Fits eine Aktivierungsenergie sowie ein präexponentieller Faktor berechnet. Diese Werte wurden dann zur Bestimmung der kinetischen Parameter für die Strukturierung von HDT-Monoschichten auf Au/Si im UHV gemittelt. Die Gerade in diesem Diagramm wurde mit Hilfe der Mittelwerte erstellt.

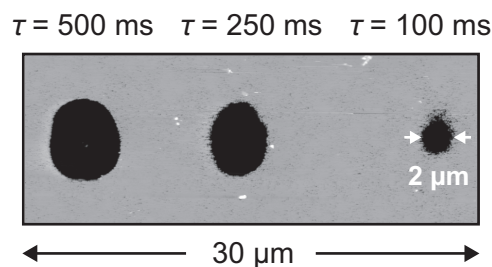


Abbildung 6.5: AFM-Aufnahme einer im UHV mit Pulsen strukturierten und anschließend geätzten HDT-Monoschicht auf Au/Si bei $T = 114 \text{ K}$, $P = 1850 \text{ mW}$ und verschiedenen Pulslängen τ . Bei Leistungen unter 1800 mW war die Strukturierung nicht möglich. Die maximale Ausgangsleistung des Lasers betrug etwa 2150 mW, die maximal auf die Probe einfallende Leistung betrug 1850 mW. Der Durchmesser der kleinsten hergestellten Strukturen betrug hier etwa 2 μm .

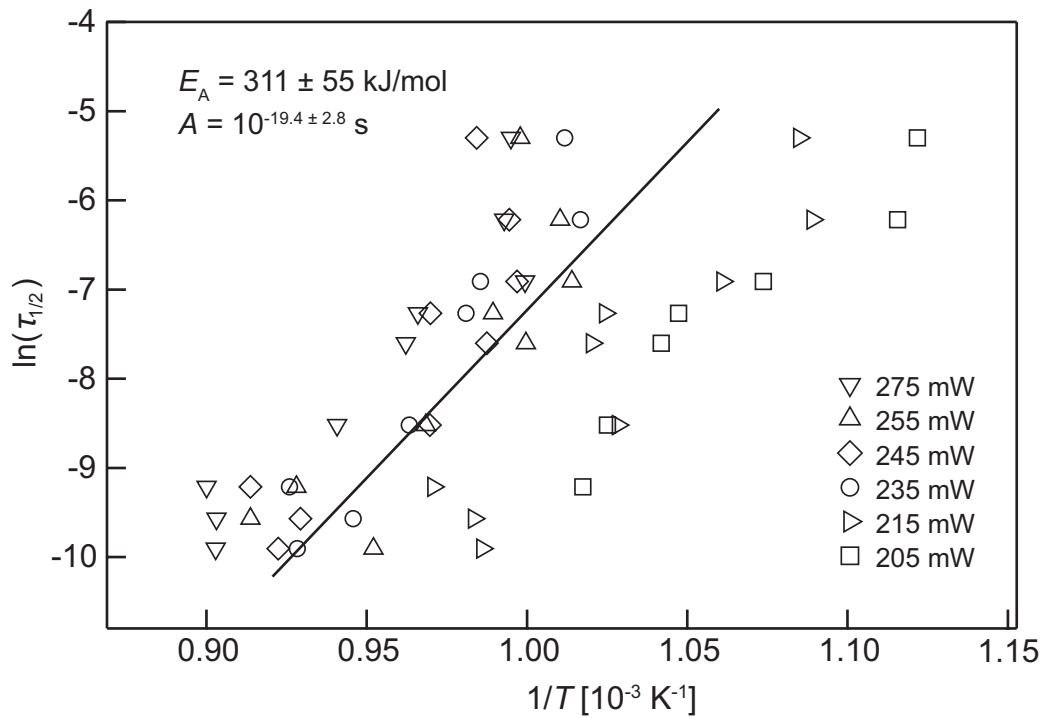


Abbildung 6.6: Arrhenius-Diagramm zur thermokinetischen Analyse der Strukturierung von DOPA-Multischichten auf SiO_2/Si . Für die Auswertung wurden die auf der Substratoberfläche gemessenen Lochdurchmesser d_u und folgende Parameter verwendet: $\omega_{2e} = 1.4 \mu\text{m}$, $\kappa = 1.5 \text{ W/K} \cdot \text{cm}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $T_k = 99 \text{ K}$ sowie die für die thermisch oxidierten SiO_2/Si -Substrate experimentell ermittelte Reflektivität $R = 0.24$. Anzumerken ist hier, dass die einzelnen Datensätze stark verschoben sind. Für jeden Datensatz wurde mit Hilfe eines linearen Fits eine Aktivierungsenergie sowie ein präexponentieller Faktor berechnet. Diese Werte wurden dann zur Bestimmung der kinetischen Parameter für die Strukturierung von DOPA-Multischichten auf SiO_2/Si gemittelt. Die Gerade in diesem Diagramm wurde mit Hilfe der Mittelwerte erstellt.

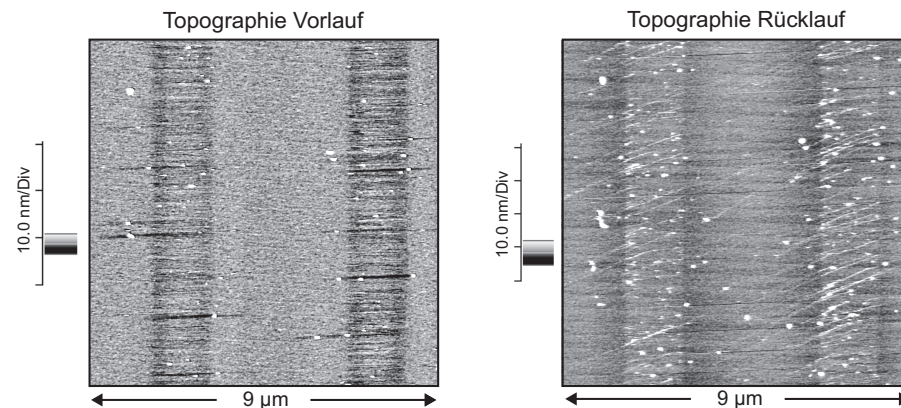


Abbildung 6.7: Funktionalisierung strukturierter HDT-Monoschichten auf Au/Si: Topographieaufnahme (Vor- und Rücklauf) einer mit Linienmustern strukturierter HDT-Monoschicht auf Au/Si (anschließende Beschichtung dieser Linien mit MHDS). Aufgrund des hohen Reibungskontrastes zwischen MHDS-Linien und benachbarter HDT-Flächen kommt es zu einer Umkehr im Topographiesignal zwischen Vor- und Rücklauf bei der AFM-Messung.

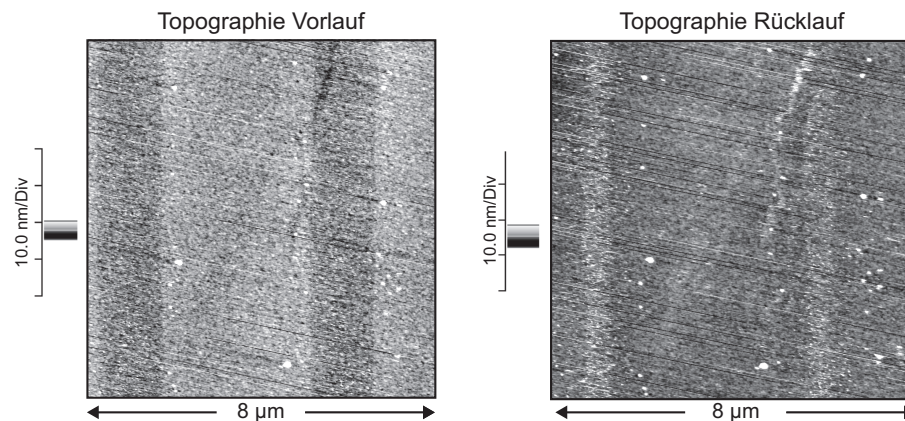


Abbildung 6.8: Funktionalisierung strukturierter HDT-Monoschichten auf Au/Si: Topographieaufnahme (Vor- und Rücklauf) einer mit Linienmustern strukturierter HDT-Monoschicht auf Au/Si (anschließende Beschichtung dieser Linien mit PFDT). Aufgrund des Reibungskontrastes zwischen PFDT-Linien und benachbarter HDT-Flächen kommt es zu einer Umkehr im Topographiesignal zwischen Vor- und Rücklauf bei der AFM-Messung.

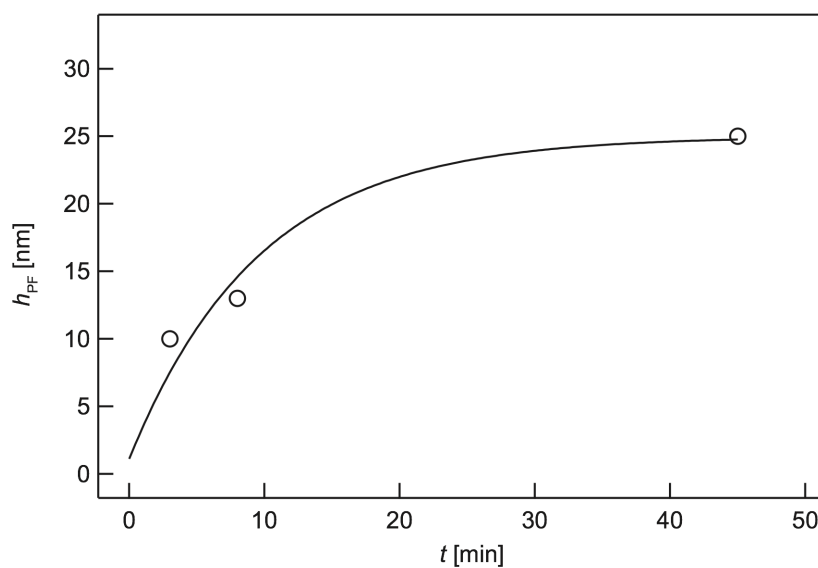


Abbildung 6.9: Funktionalisierung strukturierter HDT-Monoschichten auf Au/Si: PNIPAM-Schichtdicke auf mit MUD beschichteten Linien einer strukturierten HDT-Monoschicht in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t . Die Linie dient der Orientierung.

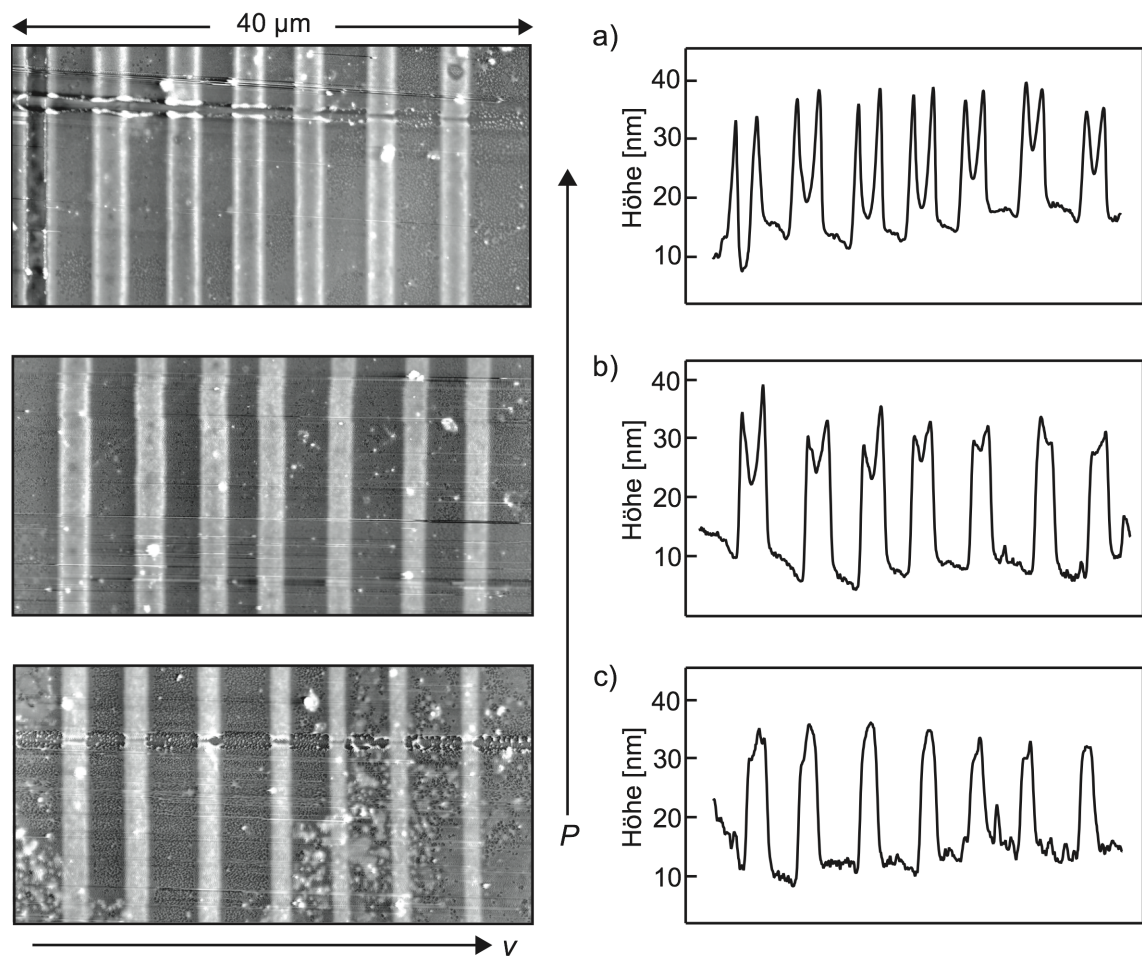


Abbildung 6.10: Strukturierte und mit PNIPAM beschichtete HDT-Monoschichten auf Au/Si mit einer Polymerisationszeit von $t = 45$ min, verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten v sowie a) $P = 320$ mW, b) $P = 276$ mW und c) $P = 232$ mW. Bei hohen P und kleinen v sind kleinere Schichtdicken in den Innenbereichen der Profile der Linien zu erkennen.

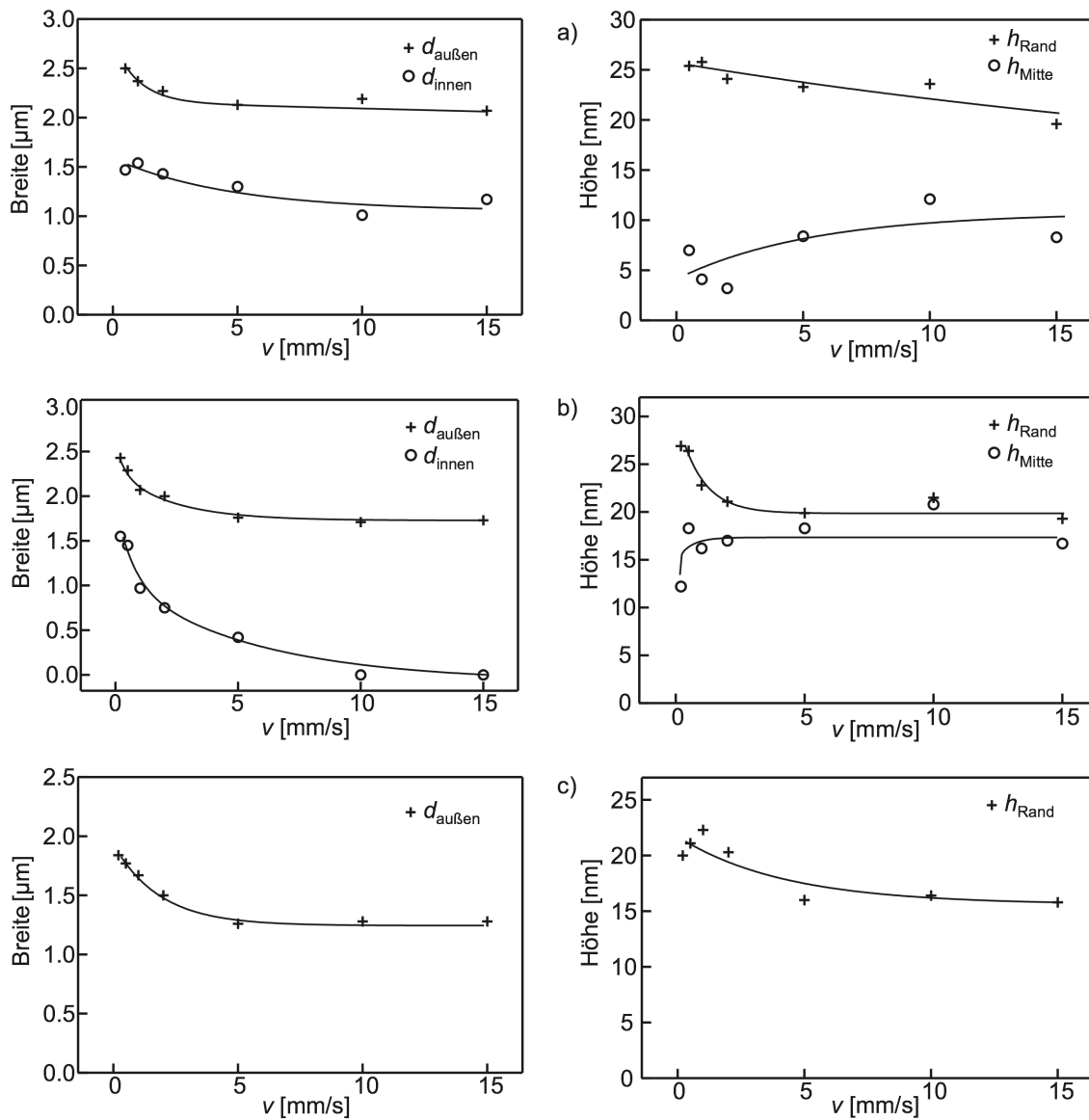


Abbildung 6.11: Strukturierte und mit PNIPAM beschichtete HDT-Monoschichten auf Au/Si: Höhe und Breite der Strukturen aus Abb. 6.10 in Abhängigkeit von der Schreibgeschwindigkeit v und der Laserleistung P mit a) $P = 320 \text{ mW}$, b) $P = 276 \text{ mW}$ und c) $P = 232 \text{ mW}$.

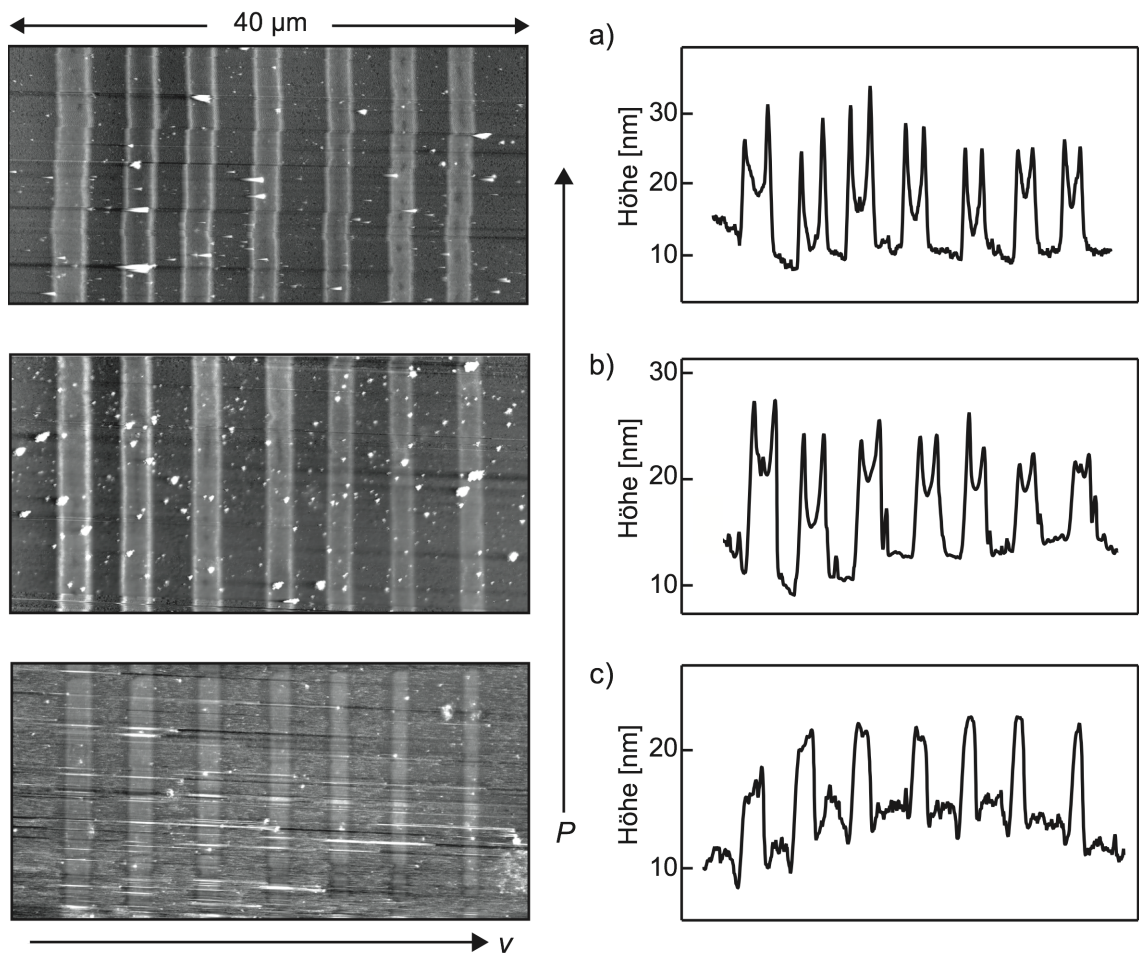


Abbildung 6.12: Strukturierte und mit PNIPAM beschichtete HDT-Monoschichten auf Au/Si mit einer Polymerisationszeit von $t = 3$ min, verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten v sowie a) $P = 315$ mW, b) $P = 300$ mW und c) $P = 240$ mW. Bei hohen P und kleinen v sind kleinere Schichtdicken in den Innenbereichen der Profile der Linien zu erkennen.

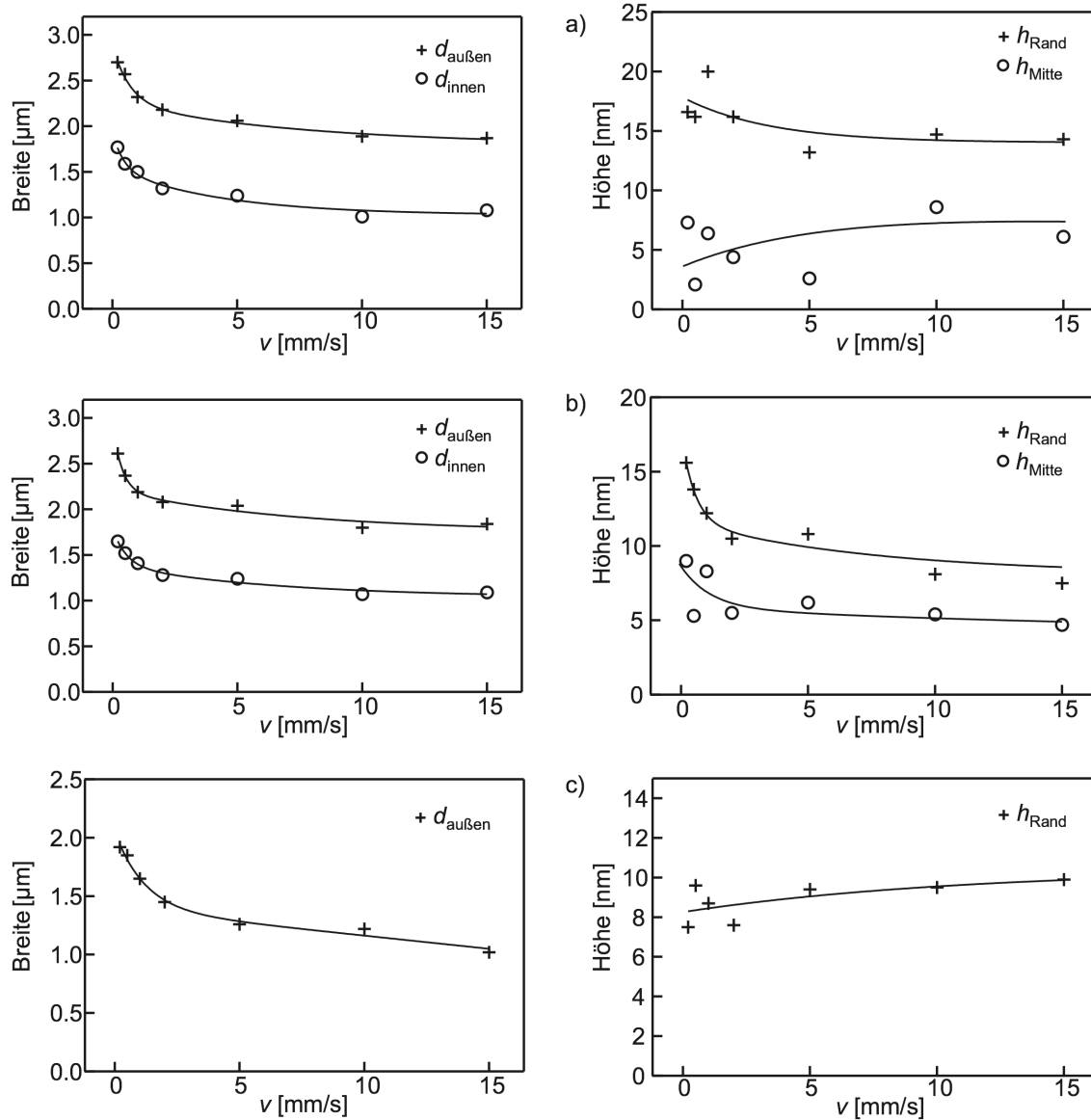


Abbildung 6.13: Strukturierte und mit PNIPAM beschichtete HDT-Monoschichten auf Au/Si: Höhe und Breite der Strukturen aus Abb. 6.12 in Abhängigkeit von der Schreibgeschwindigkeit v und der Laserleistung P mit a) $P = 315$ mW, b) $P = 300$ mW und c) $P = 240$ mW.

6.2 Verwendete Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy
AOM	Acousto-Optic Modulator
AOTF	Acousto-Optic Tunable Filter
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerisation
DL	Doppellage
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DOPA	1,2-Dioleoyl- <i>sn</i> -glycero-3-phosphat
DPN	Dip-Pen Nanolithographie
DPSS	Diode-Pumped Solid State
EtOH	Ethanol
HDT	1-Hexadecanthiol
L	Ligand
LBL	Laser Beam Lithography
LCST	Lower Critical Solution Temperature
LFM	Lateral Force Microscopy
M	Monomer
μ CP	Microcontact Printing
MHDS	16-Mercaptohexadecansäure
ML	Monolage
MUD	11-Mercapto-1-undecanol
NA	Numerische Apertur
NIPAM	N-Isopropylacrylamid
ODS	Octadecylsiloxan

OTS	Octadecyltrichlorsilan
PDMS	Polydimethylsiloxan
PFDT	1H,1H,2H,2H-Perfluordecantiol
PMDETA	N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin
PNIPAM	Poly(N-isopropylacrylamid)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	rotation per minute
SIP	Surface-Initiated Polymerization
SAES	Scanning Auger Electron Spectroscopy
SAM	Self Assembled Monolayer
TDS	Thermodesorptionsspektroskopie
TEM	Transversal Electromagnetic Wave
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

6.3 Verwendete Symbole

A	Präexponentieller Faktor
α	Absorptionskoeffizient
c	Fitparameter
c_p	Spezifische Wärmekapazität
d	Strahldurchmesser
d_0	Durchmesser des einfallenden Laserstrahls
$d_{1/2}$	Strukturdurchmesser bei halber Höhe/Tiefe
$d_{\text{außen}}$	Gesamtbreite von Polymerstrukturen auf Au/Si
d_{innen}	Breite des Innenbereichs von Polymerstrukturen

d_L	Durchmesser der fokussierenden Optik
d_{PSi}	Polymerstreifenbreite
d_{SAM}	Templatstrukturbreite
d_u	Strukturdurchmesser auf der Substratoberfläche
Δ	Domänengröße
Δd	Halbe Differenz zwischen Polymerstreifen- und Templatbreite
Δd_L	Differenz der Strukturdurchmesser gemessen auf halber Höhe und der Substratoberfläche
ΔT_{max}	Maximaler Temperaturanstieg
$\Delta T(r)$	Lokaler Temperaturanstieg
E_A	Aktivierungsenergie
h_{Mitte}	Höhe des Innenbereichs von Polymerstrukturen
h_{PF}	Polymerfilmdicke
h_{Rand}	Randhöhe von Polymerstrukturen auf Au/Si
I	Intensität
I_0	Besselfunktion nullter Ordnung
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K	K-Faktor
κ	Thermische Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge
M^2	Beugungsmaßzahl
N	Polymerkettenlänge
N	Pulsanzahl
ν	Frequenzfaktor
P	Laserleistung
θ	Bedeckungsgrad
θ_0	Anfangsbedeckungsgrad

r	Radialer Abstand
R	Reflektivität
R	Ideale Gaskonstante
ρ	Dichte
σ	Polymerpfropfdichte
t	Zeit
t_0	Lagerungszeit vor der Strukturierung
t_s	Lagerungszeit nach der Strukturierung
T	Temperatur
T_0	Temperatur des Substrats
T_k	Fitparameter
T_r	Truncation ratio
τ	Pulslänge
τ_l	Lokale Belichtungszeit des Laserspots
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit einer Reaktion
v	Schreibgeschwindigkeit
ω_{2e}	$1/e^2$ -fokaler Radius des Laserstrahls

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Kumar, N. L. Abbott, E. Kim, H.A. Biebuyck, G. M. Whitesides *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 219
- [2] Y. N. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides *Chem. Rev.* **99** (1999) 1823
- [3] M.-C. Daniel, D. Astruc *Chem. Rev.* **104** (2004) 293
- [4] K. K. Likharev *Ibm J. Res. Dev.* **32** (1988) 144
- [5] V. Vijayakrishnan, A. Cbainani, D. D. Sarma, C. N. R. Rao *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 8679
- [6] B. D. Gates, Q. B. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides *Chem. Rev.* **105** (2005) 1171
- [7] P. D. Yang, T. Deng, D. Y. Zhao, P. Y. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, G. D. Stucky *Science* **282** (1998) 2244
- [8] J. C. Love, L. A. Estroff, J.K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103
- [9] W. A. Zisman, W. C. Bigelow, D. L. Pickett *J. Coll. Interf. Sci.* **1** (1946) 513
- [10] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 6282
- [11] X. D. Dong, J. T. Lu, C. S. Cha *Bioelectroch. Bioener.* **36** (1995) 73
- [12] F. Schreiber *J. Phys. Condens. Mat.* **16** (2004) R881
- [13] R. K. Smith, P. A. Lewis, P. S. Weiss *Prog. Surf. Sci.* **75** (2004) 1
- [14] C. D. H. Alarcon, S. Pennadam, C. Alexander *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 276
- [15] A. Kumar, A. Srivastava, I. Y. Galaev, B. Mattiasson *Prog. Polym. Sci.* **32** (2007) 1205
- [16] A. Ono, E. O. Freed *PNAS* **98** (2001) 13925
- [17] A. Stoddart, M. L. Dykstra, B. K. Brown, W. X. Song, S. K. Pierce, F. M. Brodsky *Immunity* **17** (2002) 451
- [18] S. Y. Qi, J. T. Groves, A. K. Chakraborty *PNAS* **98** (2001) 6548
- [19] J. T. Groves, L. K. Mahal, C. R. Bertozzi *Langmuir* **17** (2001) 5129
- [20] E. T. Castellana, P. Cremer *Surf. Sci. Rep.* **61** (2006) 429
- [21] A. Terheiden, B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Acet, C. Mayer *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 510
- [22] A. Terheiden, C. Mayer, K. Moh, B. Stahlmecke, S. Stappert, M. Acet, B. Rellinghaus *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 3891

- [23] N. J. Brewer, R. E. Rawsterne, S. Kothari, G. J. Leggett *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4089
- [24] C. S. Dulcey, J. H. Georger, M. S. Chen, S. W. McElvany, C. E. OFerrall, V. I. Benezra, J. M. Calvert *Langmuir* **12** (1996) 1638
- [25] Y. N. Xia, G. M. Whitesides *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 551
- [26] J. L. Wilbur, A. Kumar, H. A. Biebuyck, E. Kim, G. M. Whitesides *Nanotechnology* **7** (1996) 452
- [27] A. Kumar, G. M. Whitesides *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2002
- [28] M. Zharnikov, M. Grunze *JVST B* **20** (2002) 1793
- [29] M. J. Lercel, H. G. Craighead, A. N. Parikh, K. Seshadri, D. L. Allara *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1504
- [30] D. S. Ginger, H. Zhang, C. A. Mirkin *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 30
- [31] D. Wouters, S. Hoeppener, U. S. Schubert *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 1732
- [32] G. Leggett *Chem. Soc. Rev.* **35** (2006) 1150
- [33] T. Balgar, S. Franzka, N. Hartmann, E. Hasselbrink *Langmuir* **20** (2004) 3525
- [34] T. Balgar, S. Franzka, E. Hasselbrink, N. Hartmann *Appl. Phys. A* **82** (2006) 15
- [35] T. Balgar, S. Franzka, N. Hartmann *Appl. Phys. A* **82** (2006) 689
- [36] Z. Bao, M. L. Bruening, G. L. Baker *Macromolecules* **39** (2006) 5251
- [37] S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 14
- [38] K. N. Plunkett, X. Zhu, J. S. Moore, D. E. Leckband *Langmuir* **22** (2006) 4259
- [39] K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Wöll, M. Grunze, G. Hahner, S. Heid, F. Effenberger *Langmuir* **11** (1995) 512
- [40] N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, N. B. Larsen *Langmuir* **19** (2003) 1182
- [41] A. N. Parikh, D. L. Allara, I. B. Azouz, F. Rondelez *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 7577
- [42] T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, T. Leitner, R. Resch, G. Friedbacher *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 7190
- [43] Y. L. Wang, M. Lieberman *Langmuir* **19** (2003) 1159
- [44] D. L. Angst, G. W. Simmons *Langmuir* **7** (1991) 2236
- [45] C. P. Tripp, M. L. Hair *Langmuir* **8** (1992) 1120
- [46] S. R. Cohen, R. Naaman, J. Sagiv *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3054
- [47] S. R. Wasserman, Y. T. Tao, G. M. Whitesides *Langmuir* **5** (1989) 1074
- [48] M. V. Baker, J. D. Watling *Langmuir* **13** (1997) 2027
- [49] M. V. Baker, J. D. Watling *Tetrah. Lett.* **36** (1995) 4623
- [50] D. Dahlhaus, S. Franzka, E. Hasselbrink, N. Hartmann *Nano. Lett.* **6** (2006) 2358

- [51] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower *Organische Chemie* VCH, Weinheim (1994)
- [52] C. Bain, E. Troughton, Y. Tao, J. Evall, G. Whitesides, R. Nuzzo *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 321
- [53] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 12528
- [54] F. P. Zamborini, R. M. Crooks *Langmuir* **14** (1998) 3279
- [55] O. Azzaroni, M. Cipollone, M. E. Vela, R. C. Salvarezza *Langmuir* **17** (2001) 1483
- [56] T. Laiho, J. A. Leiro *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 6304
- [57] A. Ulman *Thin Solid Films* **273** (1996) 48
- [58] P. W. Atkins *Physikalische Chemie* Wiley VCH, Weinheim (2001)
- [59] F. Schreiber *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000) 151
- [60] H. Kondoh, C. Kodama, H. Sumida, H. Nozoye *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 1175
- [61] N. L. Abbott, A. Kumar, G. M. Whitesides *Chem. Mater.* **6** (1994) 596
- [62] W. Chang, M. Choi, J. Kim, S. Cho, K. Whang *IJPEM* **7** (2006) 13
- [63] A. Kumar, H. A. Biebuyck, N. L. Abbott, G. M. Whitesides *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9188
- [64] Y. N. Xia, X. M. Zhao, E. Kim, G. M. Whitesides *Chem. Mater.* **7** (1995) 2332
- [65] L. Ionov, S. Sapra, A. Synytska, A. L. Rogach, M. Stamm, S. Diez *Adv. Mater.* **18** (2006) 1453
- [66] M. Ulbricht *Polymer* **47** (2006) 2217
- [67] M. Heskins, J. Guillet *J. Macromol. Sci. Chem.* **2** (1968) 1441
- [68] Z. M. O. Rzaev, S. Dincer, E. Piskin *Prog. Polym. Sci.* **32** (2007) 534
- [69] D. J. Beebe, J. S. Moore, J. M. Bauer, Q. Yu, R. H. Liu, C. Devadoss, B. H. Jo *Nature* **404** (2000) 588
- [70] L. Dong, H. Jiang *Soft Matter* **3** (2007) 1223
- [71] A. Friebe, M. Ulbricht *Macromolecules* **42** (2009) 1838
- [72] A. Friebe, M. Ulbricht *Langmuir* **23** (2007) 10316
- [73] C. Amiri Naini, S. Franzka, S. Frost, M. Ulbricht, N. Hartmann *Ang. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 4513
- [74] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.* **32** (2007) 93
- [75] Wikimedia Commons <http://commons.wikimedia.org> (2011)
- [76] A. L. Plant, M. Brighamburke, E. C. Petrella, D. J. Oshannessy *Anal. Biochem.* **226** (1995) 342
- [77] T. L. Yang, S. Y. Jung, H. B. Mao, P. S. Cremer *Anal. Chem.* **73** (2001) 165
- [78] L. K. Tamm, H. M. McConnell *Biophys. J.* **47** (1985) 105

- [79] J. T. Groves, N. Ulman, S. G. Boxer *Science* **275** (1997) 651
- [80] E. Kalb, S. Frey, L. K. Tamm *Biochim. Biophys. Acta* **1103** (1992) 307
- [81] A. L. Plant *Langmuir* **9** (1993) 2764
- [82] A. L. Plant *Langmuir* **15** (1999) 5128
- [83] J. Y. Wong, J. Majewski, M. Seitz, C. K. Park, J. N. Israelachvili, G. S. Smith *Biophys. J.* **77** (1999) 1445
- [84] E. Sackmann *Science* **271** (1996) 5245
- [85] L. Q. Zhang, M. L. Longo, P. Stroeve *Langmuir* **16** (2000) 5093
- [86] J. Majewski, J. Y. Wong, C. K. Park, M. Seitz, J. N. Israelachvili, G. S. Smith *Biophys. J.* **75** (1998) 2363
- [87] J. Spinke, J. Yang, H. Wolf, M. Liley, H. Ringsdorf, W. Knoll *Biophys. J.* **63** (1992) 1667
- [88] W. W. Shen, S. G. Boxer, W. Knoll, C. W. Frank *Biomacromolecules* **2** (2001) 70
- [89] M. L. Wagner, L. K. Tamm *Biophys. J.* **79** (2000) 1400
- [90] C. A. Naumann, O. Prucker, T. Lehmann, J. Ruhe, W. Knoll, C. W. Frank *Biomacromolecules* **3** (2002) 27
- [91] H. Egawa, K. Furusawa *Langmuir* **15** (1999) 1660
- [92] A. A. Brian, H. M. McConnell *PNAS* **81** (1984) 6159
- [93] P. S. Cremer, S. G. Boxer *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 2554
- [94] M. Seul, M. J. Sammon *Thin Solid Films* **185** (1990) 287
- [95] U. Mennicke, T. Salditt *Langmuir* **18** (2002) 8172
- [96] L. Perino-Gallice, G. Fragneto, U. Mennicke, T. Salditt, F. Rieutord *Eur. Phys. J. E* **8** (2002) 275
- [97] S. J. Marrink, O. Berger, P. Tieleman, F. Jahnig *Biophys. J.* **74** (1998) 931
- [98] P. Tippmann-Krayer, H. Moehwald *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 5220
- [99] S. H. Hong, C. A. Mirkin *Science* **288** (2000) 1808
- [100] J. M. Behm, K. R. Lykke, M. J. Pellin, J. C. Hemminger *Langmuir* **12** (1996) 2121
- [101] M. J. Tarlov, D. R. F. Burgess, G. Gillen *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 5305
- [102] U. Jonas, A. del Campo, C. Kruger, G. Glasser, D. Boos *PNAS* **99** (2002) 5034
- [103] M. Nakagawa, K. Ichimura *Coll. Surf. A* **204** (2002) 1
- [104] S. Friebe, J. Aizenberg, S. Abad, P. Wiltzius *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2406
- [105] J. N. Lee, C. Park, G. M. Whitesides *Anal. Chem.* **75** (2003) 6544
- [106] K. G. Sharp, G. S. Blackman, N. J. Glassmaker, A. Jagota, C. Y. Hui *Langmuir* **20** (2004) 6430
- [107] C. Y. Hui, A. Jagota, Y. Y. Lin, E. J. Kramer *Langmuir* **18** (2002) 1394

- [108] A. Golzhauser, W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Grunze, K. Edinger, T. Weimann, P. Hinze *JVST B* **18** (2000) 3414
- [109] S. Kramer, R. R. Fuierer, C. B. Gorman *Chem. Rev.* **107** (2003) 4367
- [110] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, C. A. Mirkin *Science* **283** (1999) 661
- [111] D. A. Weinberger, S. G. Hong, C. A. Mirkin, B. W. Wessels, T. B. Higgins *Adv. Mater.* **12** (2000) 1600
- [112] P. Vettiger, M. Despont, U. Drechsler, U. Durig, W. Haberle, M. I. Lutwyche, H. E. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G. K. Binnig *IBM J. Res. Dev.* **44** (2000) 323
- [113] M. C. Wanke, O. Lehmann, K. Muller, Q. Z. Wen, M. Stuke *Science* **275** (1997) 5304
- [114] M. R. Shadnam, S. E. Kirkwood, R. Fedosejevs, A. Amirfazli *Langmuir* **20** (2004) 2667
- [115] M. R. Shadnam, S. E. Kirkwood, R. Fedosejevs, A. Amirfazli *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 11996
- [116] Katalog der Firma Melles Griot *Gaussian Beam Optics* (2010)
- [117] D. Bäuerle *Laser Processing and Chemistry* Springer, Berlin (2000)
- [118] J. M. Poate, J. W. Mayer *Laser Annealing of Semiconductors* Academic Press, New York (1982)
- [119] C. Naud, P. Calas, A. Commeyras *Langmuir* **17** (2001) 4851
- [120] D. R. Lide *CRC Handbook of Chemistry and Physics* Taylor and Francis, London (2009)
- [121] N. Nishida, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll *Japan J. Appl. Phys.* **35** (1996) 5866
- [122] R. B. Hall *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 1007
- [123] G. Ertl, M. Neumann *Z. Naturforsch. A* **27** (1972) 1607
- [124] S. Lenhert, P. Sun, Y. Wang, H. Fuchs, C. Mirkin *Small* **3** (2007) 71
- [125] U. Sohling, A. J. Schouten *Langmuir* **12** (1996) 3912
- [126] Y. F. Dufrene, G. U. Lee *Biochim. Biophys. Acta* **1509** (2000) 14
- [127] G. Cevc *Biochim. Biophys. Acta* **1062** (1991) 59
- [128] J. T. Woodward, J. A. Zasadzinski *Biophys. J.* **72** (1997) 964
- [129] T. Kaasgaard, C. Leidy, J. H. Crowe, O. G. Mouritsen, K. Jorgensen *Biophys. J.* **85** (2003) 350
- [130] S. Sekula, J. Fuchs, S. Weg-Remers, P. Nagel, S. Schuppler, J. Fragala, N. Theilacker, M. Franzreb, C. Wingren, P. Ellmark, C. Borrebaeck, C. Mirkin, H. Fuchs, S. Lenhert *Small* **4** (2008) 1785
- [131] K. Mossman, J. Groves *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 46
- [132] A. M. Smith, T. Huser, A. N. Parikh *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 2422

- [133] M. Steenackers, A. Kueller, N. Ballav, M. Zharnikov, M. Grunze, R. Jordan *Small* **3** (2007) 1764
- [134] W. Lee, M. Patra, P. Linse, S. Zauscher *Small* **3** (2007) 63
- [135] M. Patra, P. Linse *Nano Lett.* **6** (2006) 133
- [136] D. Behrenberg *Masterarbeit* Universität Duisburg-Essen (2008)
- [137] E. Cooper, G. J. Leggett *Langmuir* **15** (1999) 1024
- [138] R. Piner, R. S. Ruoff *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 3392
- [139] J. Biener, A. Wittstock, L. A. Zepeda-Ruiz, M. M. Biener, V. Zielasek, D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmueller, M. Baeumer, A. V. Hamza *Nat. Mater.* **8** (2009) 47
- [140] S. O. Kucheyev, J. R. Hayes, J. Biener, T. Huser, C. E. Talley, A. V. Hamza *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 053102

Veröffentlichungen

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse sind Bestandteil folgender Veröffentlichungen:

- M. Mathieu, N. Hartmann:
„Sub-wavelength patterning of organic monolayers via nonlinear processing with continuous-wave lasers“
New J. Phys. **12** (2010) 125017
- M. Mathieu, S. Franzka, J. Koch, B. N. Chichkov, N. Hartmann:
„Self-assembled organic monolayers as high-resolution resists in rapid nonlinear processing with single femtosecond laser pulses“
Appl. Phys. A **101** (2010) 461
- M. Mathieu, D. Schunk, S. Franzka, C. Mayer, N. Hartmann:
„Temporal stability of photothermally fabricated micropatterns in supported phospholipid multilayers“
J. Vac. Sci. Technol. A **28** (2010) 953
- M. Mathieu, A. Friebe, S. Franzka, M. Ulbricht, N. Hartmann:
„Surface-initiated polymerization on laser-patterned templates: morphological scaling of nanoconfined polymer brushes“
Langmuir **25** (2009) 12393
- M. Mathieu, D. Schunk, S. Franzka, C. Mayer, E. Hasselbrink, N. Hartmann:
„Direct laser patterning of soft matter: photothermal processing of supported phospholipid multilayers with nanoscale precision“
Small **5** (2009) 2099

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Photothermische Strukturierung schwach gebundener, ultradünner organischer Schichten“

selbst verfasst und keine, außer den angegebenen, Hilfsmittel und Quellen benutzt habe sowie dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im September 2011

Mareike Mathieu

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sehr herzlich danken:

- PD Dr. Nils Hartmann gilt mein besonderer Dank für die sehr interessante Themenstellung, die Vermittlung verschiedener Kooperationen und die stetige Unterstützung während der gesamten Arbeit. Auch Prof. Dr. Eckart Hasselbrink danke ich sehr für seine Unterstützung, die Übernahme des Zweitgutachtens sowie für all die Kaffeebohnen, die im Laufe einer Promotion konsumiert werden.
- Dr. Steffen Franzka danke ich für die Erstellung von AFM-Aufnahmen mit dem Nanoscope IIIa, seine kompetente Hilfe bei allen Problemen rund um die Lichtmikroskopie und anregende Diskussionen zu einer Vielzahl von Themen.
- Meinen Kooperationspartnern Prof. Dr. Mathias Ulbricht, Dr. Alexander Friebe, Dr. Quian Yang und Sven Frost aus der technischen Chemie sowie Prof. Dr. Christian Mayer und Dr. Daniel Schunk aus der physikalischen Chemie danke ich für die interessante und produktive Zusammenarbeit.
- Dr. Stephan Irsen und Dr. Jürgen Feydt danke ich für die Erstellung von SAES-Aufnahmen am Forschungszentrum caesar
- Des Weiteren bedanke ich mich bei Benjamin Klingebiel für die tolle Zusammenarbeit während der Promotion sowie für seine Hilfe bei allen „Jungen-“ (Computer- und technischen) Fragen. „Reisebüro“ Anja Schröter danke ich für die gemeinsame Planung interessanter Konferenzbesuche.
- Ben, Anja, Lina Schade, Dennis Behrenberg, fast-Arbeitsgruppenmitglied Moni Marreck und allen anderen Hasselbrinks gilt außerdem mein Dank für die fachliche Unterstützung und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Darüber hinaus gilt mein Dank meinem Freund Dr. Michael Scharfschwerdt, der mich in (auch ihm bekannten) schwierigen Phasen meines Studiums immer unterstützt und motiviert hat.
- Abschließend möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern Klaus und Karin sowie meiner „Langzeit-Taschengeld-Oma“ Erika für ihre Unterstützung während meines Studiums und ihre Besuche während meiner Auslandsaufenthalte („Wir kommen dann mal kurz vorbei...“) bedanken.

Lebenslauf

ADRESSE

Mareike Mathieu
Am Kalverkämpchen 16
45307 Essen

PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsdatum: 4. April 1982
Geburtsort: Oberhausen
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig
Eltern: Klaus Mathieu, Chemotechniker,
Karin Mathieu, Hausfrau
Geschwister: Karoline Mathieu, 25 Jahre

AUSBILDUNG

seit 09/2006 Promotionsstudentin an der Universität Duisburg-Essen
(Physikalische Chemie)
04/2010 – 07/2010 Forschungspraktikum am Lawrence Livermore National
Laboratory in Livermore, USA
10/2001 – 07/2006 Studium der Chemie an der Universität Duisburg-Essen
Abschluss: Diplom-Chemikerin
04/2005 – 07/2005 Stipendiatin im ERASMUS-Programm des DAAD an der
University of Reading, England (Vertiefungspraktikum)
08/1992 – 06/2001 Besuch des Sophie-Scholl-Gymnasiums in Oberhausen
Abschluss: Abitur
08/1998 – 02/1999 Besuch der High School in Tonganoxie, USA
09/1988 – 06/1992 Besuch der Grundschule in Oberhausen Holten